This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06907061 7

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1866.

ERSTER BAND.

LEIPZIG, 1866.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

91

SIEBEN UND NEUNZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1866.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

TILDEN FOUNDATIONS
R

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

Inhalt

des sieben und neunzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Analyse der Felsenquelle No. 2 in Bad Ems. Von R. Fresenius 1

II. Untersuchung des Carnallits von Maman in Persien und über die Ursache der rothen Färbung mancher natürlichen Salze. Von Ad. Goebel 6

III. Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. Von J. Fritzsche 30

IV. Ueber die Säuren der Tantalgruppe-Mineralien 37

V. Ueber die flüchtigen Kohlenwasserstoffe 50

VI. Notizen.

1. Ueber die Entstehung der Unterschwefelsäure. Von Dr. B. Rathke 56
2. Bestimmung des Indigblaus im Indigo 56
3. Eine Reaction des Leims 58
4. Brom- und Jod-Hippursäure 58
5. Syhedrit, ein neues Mineral 59
6. Kondroarsenit, ein neues Mineral 60
7. Krystallisirter Diopsid als Hohofenproduct 62
8. Gegen Herrn Dr. Hoffmann's Mittheilungen über das *Kreosot.* *Von Dr.* v. Gorup-Besanez 63

Zweites Heft.

Seite

VII. Reductionsproducte des Isatins. Von C. A. Knop . . . 65
VIII. Ueber wasserlösliches Anilinblau. Von Dr. Max Vogel. 87
IX. Ueber die Einwirkung des Oxaläthers auf den Harnstoff. Von Prof. H. Hlasiwetz 95
X. Ueber das Catechu und das Catechin. Von Prof. H. Hlasiwetz 97
XI. Ueber einige Nitrile 100
XII. Azodracylsäure und Hydrazodracylsäure 102
XIII. Derivate des Acetons und deren Zusammenhang mit Allylverbindungen 105
XIV. Ueber die Zusammensetzung der Schwefelsäure-Harnsäure und ihr Verhalten bei Temperaturen über 100° C. Von Dr. Julius Löwe 108
XV. Notizen.
1. Darstellung einiger krystallisirter phosphorsaurer und arsensaurer Salze. Von H. Debray 114
2. Trennung der Titansäure von der Zirkonerde 118
3. Kobalt und Nickelgehalt des Eisens. Von O. L. Erdmann 120
4. Analyse der Soole und Soolenmutterlauge von Hall in Tirol. Von Dr. L. Barth 121
5. Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff. Von A. Graf Grabowski 122
6. Methode und Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte. Von A. Graf Grabowski 122
7. Ueber das Aloïsol. Von O. Rembold 124
8. Ueber die Einwirkung des Succinylchlorids auf Bittermandelöl. Von O. Rembold 124
9. Ueber das Scoparin 124
10. Löslichkeitsverhältnisse der Salze 124
11. Alloklas, ein neues Mineral von Orawicza im Banat . . 125
12. Ein Kalk-Mangan-Carbonat: Calcimangit 126
13. Ueber die chemischen Eigenschaften des Chlorophylls . 126

Drittes Heft.

Seite

XVI. Ueber einige Harze. (Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali.) Von H. Hlasiwetz und L. Barth. 129

XVII. Ueber eine neue, der Cumarsäure isomere Säure. Von H. Hlasiwetz 150

XVIII. Ueber das Phloroglucin. Von H. Hlasiwetz 154

XIX. Ueber einige neue Derivate des Indigotins 157

XX. Zur Chemie und Technik der Fette. Von Dr. P. Bolley 159

XXI. Gegenseitige Einwirkung des Glycerins und der Oxalsäure. Vortheilhafte Darstellung der Ameisensäure und ihrer Aether. Von Lorin 168

XXII. Ueber das Zirconium. Von L. Troost 171

XXIII. Ueber die niederen Oxydationsstufen des Molybdäns. Von Rammelsberg 174

XXIV. Ueber die Krystallform der Lithionsalze und deren Isomorphie mit Natronsalzen. Von Rammelsberg . . 178

XXV. Ueber den Klipsteinit, ein neues Mangansilicat. Von Prof. Dr. F. v. Kobell 180

XXVI. Notizen.

1. Ueber die Zersetzungsproducte einiger Harze durch schmelzendes Kali 184
2. Ueber das Resorcin. Von G. Malin 185
3. Schneller Uebergang einiger Metallsalze in die Gefäss- und anderen Gewebe des thierischen Körpers 185
4. Thermisches Aequivalent des Magnesiums 187
5. Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Orcin 187
6. Eigenschaften des verdichteten Chlorwasserstoffs . . . 188
7. Neue Mineralien der Brochantit-Gruppe aus Cornwall . 189
8. Ueber Guano von Fledermäusen 190
9. Anilinblau 191

Viertes Heft.

Seite

XXVII. Untersuchungen über die geschwefelten Verbindungen des Urans. Von Dr. Adolf Remelé 193

XXVIII. Bestimmung des Silberoxyds als metallisches Silber. Von Dr. Alexander Classen 217

XXIX. Ueber die Anwendung der Verbindungsspectren zur Entdeckung von Chlor, Brom und Jod in geringster Menge. Von Alexander Mitscherlich 218

XXX. Untersuchungen über die Säuren der Acrylreihe . . . 223

XXXI. Ueber Morindin und Morindon; ein Beitrag zur näheren Kenntniss derselben. Von W. Stein 234

XXXII. Coniferin, ein Glucosid aus dem Cambialsafte der Nadelhölzer. Von Dr. W. Kubel 243

XXXIII. Notizen.

1. Untersuchung südamerikanischer Mineralien 246
2. Ueber Methyl- und Aethyl-Aluminium und das Atomgewicht des Aluminiums 248
3. Wirkung des Essigsäureanhydrids auf die Kohlenhydrate und auf gewisse Pflanzenfarbstoffe 250
4. Ueber ein Oxydationsproduct des Erythrits 251
5. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure mit Nordhäuser Schwefelsäure 252
6. Ueber die Einwirkung der Monobromessigsäure auf Anilin. 253
7. Bestandtheile der Rosskastanienrinde 255
8. Aether der Wolframsäure 255
9. Darstellung und Eigenschaften der Pyrogallussäure . . 255

Fünftes Heft.

XXXIV. Ueber das Amidodiphenylimid, eine neue organische Base. Von C. A. Martius und P. Griess 257

XXXV. Ueber Amidodinaphtylimid und Diazoamidonaphtol. Von C. A. Martius 264

XXXVI. Ueber die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf die *Salze der* aromatischen Monamine. Von Hofmann . 267

Seite

XXXVII. Ueber die Basicität der Weinsäure. Von Dr. Kuno Frisch 278

XXXVIII. Ueber die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers. Von J. Fritzsche 290

XXXIX. Ueber Trennung des Kobalt's vom Nickel. Von Dr. H. Fleck 303

XL. Notizen.

1. Ueber Darstellung von Sauerstoffgas aus Chlorkalk. Von F. Stolba 309
2. Verfahren, Glasflaschen von verschiedenen Dimensionen mit Sauerstoffgas oder auch mit anderen Gasen, ohne Anwendung einer pneumatischen Wanne, zu füllen. Von F. Stolba 310
3. Ueber die Anwendung titrirter Säuren bei gewissen quantitativen Kohlensäurebestimmungen. Von F. Stolba 312
4. Ueber das Vorkommen von α und β Silicium im Gusseisen und deren Einfluss bei der Stahlbereitung nach Bessemer 316
5. Ueber die Prüfung der Kohlensäure auf einen Gehalt an atmosphärischer Luft oder anderen Gasarten. Von Dr. Graeger 318
6. Chromsäure 320
7. Ueber das Carthamin 320

Sechstes Heft.

XLI. Untersuchungen über die Frage: Existirt die Norerde oder nicht? Von R. Hermann 321

1. Specifisches Gewicht der Zirkone 326
2. Specifisches Gewicht der Zirkonerde 328
3. Darstellung von Zirkonerde 330
4. Zusammensetzung der Sulfate von Niederschlägen, die durch fractionirte Fällungen von salzsaurer Zirkonerde durch oxalsaures Ammoniumoxyd erhalten wurden 331
5. Verhalten der salzsauren Zirkonerde gegen schwefelsaures Kali 336

Seite

XLII. Ueber die Scheidung der Zirkonerde von Titansäure und einigen anderen Substanzen, so wie wiederholte Prüfung des Aeschynits auf einen Gehalt an Zirkonerde. Von R. Hermann 337

1. Verhalten der oxalsauren Ammoniak-Zirkonerde gegen kohlensaures Ammoniumoxyd 337
2. Verhalten der oxalsauren Ammoniak-Titansäure gegen kohlensaures Ammoniumoxyd 338
3. Verhalten eines Gemenges von oxalsaurer Ammoniak-Titansäure und oxalsaurer Ammoniak-Zirkonerde gegen kohlensaures Ammoniumoxyd 338
4. Trennung der Zirkonerde von der Thorerde . . . 339
5. Trennung der Zirkonerde von den Cerbasen, der Yttererde und dem Eisenoxyde 340
6. Trennung von Zirkonerde, Titansäure, Thorerde, Cerbasen, Yttererde und Eisenoxyd 341
7. Wiederholte Prüfung des Aeschynits auf einen Gehalt an Zirkonerde, sowie Abscheidung der Thorerde aus diesem Minerale 342

XLIII. Ueber die Zusammensetzung des Tschewkinits. Von R. Hermann 345

XLIV. Ueber den Ilmensäure-Gehalt des Columbits von Grönland. Von R. Hermann 350

XLV. Ueber Asperolith, ein neues Mineral. Von R. Hermann 352

XLVI. Ueber die Zusammensetzung des Glaukonit. Von Dr. K. Haushofer 353

XLVII. Einige neue Mineralien aus Cornwall 364

XLVIII. Ueber Pyrophosphotriaminsäure 366

XLIX. Ueber die Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff . 369

L. Notizen.

1. Wirkung der Metalloïde auf das Glas und Gegenwart von Alkalisulfaten in allen Gläsern des Handels . . . 376
2. Ueber die Veränderung der Gutta Percha 380
3. Ueber die Farb- und Extractiv-Stoffe des Urins . . . 382
4. Anwendung des Thonerde- und Magnesiabiphosphats bei Gewinnung des Zuckers 383

Siebentes Heft.

Seite

LI. Ueber einige salpetrigsaure Nickel- und Kobaltverbindungen. Von O. L. Erdmann 385

LII. Die colorimetrische Bestimmung von Kobalt und Nickel. Von Dr. Cl. Winkler 414

LIII. Ueber Capryl- und Oenanthyl-Alkohol 427

LIV. Ueber die beiden isomeren Nitrobenzoësäuren 429

LV. Die Synthese einer dreibasigen Säure 432

LVI. Notizen.

1. Ueber Verbindungen des Phosphors mit Kupfer . . 434
2. Ueber die Aldehyde der Butyl- und Propylsäure . . 436
3. Ueber die Verbindungen des Chlorwasserstoff-Glycid mit den chlorirten wasserfreien Säuren 437
4. Ein neues Unterscheidungsmittel zwischen Traubenzucker und Rohrzucker 439
5. Das Saure Zersetzungsproduct des bromglykolsauren Silberoxyds 440
6. Ueber das Tyrosin 441
7. Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriumäthyl . . . 442
8. Ueber die in schmelzendem Stahl und Gusseisen enthaltenen Gase 443
9. Ueber die Dichloressigsäure 444
10. Manganbichlorid, -bibromid und -bijodid 445
11. Phosphorsaurer Kalk von Estramadura 446
12. Ueber das Vorkommen von Harnstoff in der Milch von Pflanzenfressern 447
13. Verschiedene Lichtfärbungen 447
14. Quecksilber und Benzyl 448

Achtes Heft.

LVII. Untersuchungen über die Verbindungen des Niobiums. Von Marignac 449

LVIII. Beiträge zur Kenntniss der Schwefelcyanverbindungen. Von *Otto Hermes* 485

Seite

LIX. Ueber Schwefelverbindungen. Von F. Pelouze . . . 482

LX. Ueber den Process der Schwefelsäurebildung. Von Dr. Rud. Weber 487

LXI. Ueber die Natur des weissen Phosphors. Von E. Baudrimont 491

LXII. Ueber Pektolith und Osmelith. Von F. v. Kobell . . 493

LXIII. Ueber Pottaschenprüfung auf einen Natrongehalt. Von Dr. Graeger 496

LXIV. Ueber eine Doppelverbindung von Kaliumferrocyanid mit Kalium- und Natriumnitrat. Von C. A. Martius . . . 502

LXV. Ueber die Anwendung gesättigter wässeriger Lösungen zur Bestimmung der Dichte der ihnen entsprechenden löslichen Körper. Von Franz Stolba 503

LXVI. Notizen.

1. Beitrag zum Nachweise der Alkaloïde. Von Rudolf Wagner 510
2. Ueber eine natürliche Verbindung von Zinkoxyd, Ammoniumoxyd und Wasser 511
3. Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds 512

Berichtigungen 512

I.

Analyse der Felsenquelle No. 2 in Bad Ems.

Von

R. Fresenius.

Die Felsenquelle No. 2 in Bad Ems kommt in der östlichen Ecke des hinter dem Nassauer Hofe gelegenen Hofraumes zu Tage; sie liegt etwa 70—80 Schritte westlich vom Krähnchen, 18—20 Schritte südöstlich von der Grotte, in welcher die Felsenbadequelle (Felsenquelle No. 1) entspringt. — Die Felsenquelle No. 2 kommt direct aus einer Felsspalte. Das Rohr, welches zum Auslaufhahn führt, ist unmittelbar mit der Ausgangsspalte durch Cement verbunden. Dicht neben dem Auslaufhahn der besagten Quelle und zwar links von demselben findet sich ein zweiter, ebenfalls Thermalwasser liefernder Hahn. Aus ihm fliesst das Wasser der dem Hauptspalt nahe liegenden Nebenspalten. Es ist um ein Geringes niedriger in der Temperatur, auch um ein Unbedeutendes schwächer im Gehalt und wurde daher besonders gefasst. Der Name Felsenquelle No. 2 bezieht sich daher auf die Hauptquelle rechts, die links mag Nebenquelle heissen; von ihr wird nur noch bei den Temperaturbestimmungen, wie bei der Messung der Wassermengen die Rede sein, alle anderen Angaben beziehen sich auf die Quelle rechts.

Die genannten Quellen waren nach Versicherung der Eigenthümer des Nassauischen Hofes schon seit 20 Jahren bekannt, sie wurden aber erst 1865 gefasst.

A. Physikalische Verhältnisse.

Das Wasser der Felsenquelle No. 2 ist vollkommen klar und farblos. Die Wände eines damit gefüllten Glases beschlagen sich mit Kohlensäurebläschen; beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entbindet sich Gas in reichlicher Menge. Der Geschmack des Wassers ist weich, mild, säuerlich, ex-

frischend, angenehm; ein Geruch des Wassers ist kaum wahrnehmbar. Schüttelt man aber eine halb mit dem Wasser gefüllte Flasche, so erinnert der Geruch des entbundenen Gases an Schwefelwasserstoff. Zwischen den Händen lässt sich die alkalische Beschaffenheit des Wassers schon durch die diesen Wassern eigenthümliche Wirkung auf die Haut erkennen.

Die Menge des von der Quelle gelieferten Wassers betrug am 1. August 1865 in einer Minute 2386 Kubikcentimeter. Die links von der eigentlichen Quelle abfliessende Nebenquelle lieferte zu derselben Zeit in der Minute 1 Liter. Somit liefert

	die Hauptquelle	die Nebenquelle
in einer Stunde . .	143 Liter,	60 Liter,
in 24 Stunden . .	3432 „	1440 „ .

Mit dem Wasser strömt etwas unabsorbirtes Gas aus, aber seine Menge ist gering. Die Temperatur des Wassers bestimmte ich in der Art, dass ich an den Hahn einen kurzen Kautschukschlauch befestigte und durch diesen längere Zeit hindurch das Wasser auf den Boden eines Glaskolbens strömen liess, in welchem ein Thermometer eingesenkt war. Nach längerem Durchströmen wurde der Stand des Thermometers rasch beobachtet. Mehrere Versuche lieferten übereinstimmende Resultate. Es betrug bei 21,5° C. = 17,2° R.

	C.°	R.°
die Temperatur der Hauptquelle .	39,2	31,36
„ „ „ Nebenquelle .	38,0	30,40.

Das specifische Gewicht des Wassers bestimmte ich nach der von mir in der Zeitschrift für analytische Chemie Jahrg. I. S. 178 angegebenen Methode. Es betrug bei 21° C. 1,00297.

B. Chemische Verhältnisse.

Beim Stehen des Wassers in verschlossenen Flaschen, wie bei Luftzutritt, verhält sich das Wasser wie das der übrigen Emser Thermalquellen, d. h. es wird — 12 bis 24 Stunden in verschlossenen Flaschen stehend — opalisirend und setzt bei längerer Lufteinwirkung einen fast weissen Niederschlag ab. Der Grund dieser Erscheinungen liegt in beginnenden chemischen Veränderungen, welche ich in meiner „Chemischen

Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau", p. 46 und 47 erörtert habe. Da das Wasser der Felsenquelle No. 2 sammt dem der Nebenquelle, wenn es nicht aus den Hähnen abläuft, sich in dasselbe Reservoir ergiesst, in welches auch das Wasser der Felsen-Badequelle läuft, so liess sich Ocker und Sinter der Felsenquelle No. 2 nicht gewinnen; doch ist bei der Aehnlichkeit des Wassers in Betreff seiner Bestandtheile mit den anderen Emser Thermalwassern der Schluss gestattet, es werde sich das Wasser der Felsenquelle No. 2 bezüglich der Ocker- und Sinterbildung ebenso verhalten, wie die anderen Emser Thermen, vergl. a. a. O. S. 47 und S. 65—70.

Zu den wichtigsten Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also:

Chlorwasserstoffsäure veranlasst starkes Aufbrausen durch sich entwickelnde Kohlensäure.

Chlorbaryum erzeugt in dem mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Wasser allmählich einen schwachen weissen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser einen starken käsigen Niederschlag.

Ammoniak lässt das Wasser anfangs klar, allmählich bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag.

Oxalsaures Ammon erzeugt einen geringen weissen Niederschlag.

Ferridcyankalium, zu dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser gesetzt, veranlasst anfangs eine kaum sichtbare Veränderung, allmählich tritt schwache Bläuung ein.

Gerbsäure verursacht allmählich eine röthliche,

Gallussäure eine schwach violette Färbung.

Blaues Lakmuspapier färbt sich im Wasser roth, beim Trocknen blau.

Curcumapapier bleibt im Wasser unverändert, färbt sich aber beim Trocknen braun.

Kupferchlorid bewirkt keine Bräunung des Wassers.

Jodkalium und Stärkekleister lässt in dem mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wasser salpetrige Säure nicht mit Sicherheit erkennen; wenigstens zeigte sich kein

deutlicher Unterschied zwischen destillirtem Wasser und dem Wasser der Felsenquelle No. 2.

Die qualitative Analyse des Wassers, nach der in meiner „Anleitung zur qualitativen Analyse", 11. Aufl., §. 211—214 angeführten Methode ausgeführt, liess folgende Bestandtheile erkennen:

Basen:	*Säuren und Halogene:*
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
(Caesiumoxyd)	Phosphorsäure
(Rubidiumoxyd)	Kieselsäure
Lithion	(Borsäure)
Ammoniumoxyd	Chlor
Baryt	Brom
Strontian	Jod
Kalk	(Fluor)
Magnesia	(Schwefelwasserstoff).
Thonerde	
Eisenoxydul	
Manganoxydul.	

Indifferente Bestandtheile:
(Stickgas).

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge halber nicht quantitativ bestimmt.

Die geringe Menge des der Quelle frei entströmenden Gases ist fast reine Kohlensäure. 30 CC. des Gases mit Kalilauge in Berührung gebracht, hinterliessen nur eine Blase unabsorbirten Gases von der Grösse einer Erbse.

Die quantitative Analyse wurde in allen wesentlichen Theilen doppelt und zwar nach den Methoden ausgeführt, welche ich in meiner „Anleitung zur quantitativen Analyse", 5. Aufl., §. 206 ff. ausführlich beschrieben habe. Das dazu erforderliche Wasser wurde am 1. August 1865 unter meiner Aufsicht gefüllt und in mit Glasstopfen versehenen Glasflaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde an der Quelle vorbereitet. — Die Originalzahlen und die Berechnung findet sich in dem Schriftchen „Analyse der Felsenquelle No. 2 in Bad Ems von Fresenius, Wiesbaden, Kreidel's Verlag 1866." Hier theile ich nur die Zusammenstellung der Resultate mit.

Bestandtheile der Emser Felsenquelle No. 2:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Kohlensaures Natron	1,406418	10,801290
„ Lithion	0,000333	0,002557
„ Ammon	0,005108	0,039230
Schwefelsaures Natron	0,005815	0,044659
Chlornatrium	0,957649	7,354744
Bromnatrium	0,000058	0,000446
Jodnatrium	0,000003	0,000023
Phosphorsaures Natron	0,000190	0,001459
Schwefelsaures Kali	0,065396	0,502241
Kohlensaurer Kalk	0,154634	1,187589
„ Baryt	0,000327	0,002511
„ Strontian	0,000676	0,005192
Kohlensaure Magnesia	0,156149	1,199224
Kohlensaures Eisenoxydul	0,002025	0,015552
„ Manganoxydul	0,000377	0,002896
Phosphorsaure Thonerde	0,000102	0,000783
Kieselsäure	0,047336	0,363541
	2,802596	21,523937
Kohlensäure, halbgebundene	0,737353	5,662871
„ völlig freie	1,022750	7,854720
Summe aller Bestandtheile	4,562699	35,041528

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Borsäure, Spur.
Caesiumoxyd, äusserst geringe Spur.
Rubidiumoxyd, äusserst geringe Spur.
Schwefelwasserstoff, höchst geringe Spur.
Fluor geringe Spur.
Stickgas, Spur.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Doppelt kohlensaures Natron	1,990214	15,284844
„ „ Lithion	0,000531	0,004078
„ „ Ammon	0,007449	0,057208
Schwefelsaures Natron	0,005815	0,044659
Chlornatrium	0,957649	7,354744
	2,961658	22,745533

	In 1000 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Transport	2,961658	22,745533
Bromnatrium	0,000058	0,000446
Jodnatrium	0,000003	0,000023
Phosphorsaures Natron	0,000190	0,001459
Schwefelsaures Kali	0,065396	0,502241
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,222673	1,710129
„ „ Baryt	0,000400	0,003072
„ „ Strontian . . .	0,000878	0,006743
„ kohlensaure Magnesia . . .	0,237941	1,827387
„ kohlensaures Eisenoxydul . .	0,002793	0,021450
„ „ Manganoxydul .	0,000521	0,004001
Phosphorsaure Thonerde	0,000102	0,000783
Kieselsäure	0,047336	0,363541
	3,539949	27,186808
Kohlensäure, völlig freie	1,022750	7,854720
Summe aller Bestandtheile	4,562699	35,041528

b) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: Vergleiche die Zusammenstellung a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normal-Barometerstand:

a) Die wirklich freie Kohlensäure:

In 1000 CC. Wasser . . . . . 590,6 CC.
Im Pfund, gleich 32 Kubikzoll . . . . . 18,90 Kubikzoll.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:

In 1000 CC. Wasser . . . . . 1016,4 CC.
Im Pfund, gleich 32 Kubikzoll . . . . . 32,52 Kubikzoll.

II.

Untersuchung des Carnallits von Maman in Persien und über die Ursache der rothen Färbung mancher natürlichen Salze.

Von

Ad. Goebel.

(Im Auszuge a. d. Bullet. de l'acad. de sc. de St. Pétersbourg t. IX. 1).

Das zuerst von H. Rose in dem sogenannten Abraumsalz des Bohrloches von Stassfurt entdeckte und beschriebene und von ihm *Carnallit* genannte Salzmineral findet sich

auch in einem der bedeutendsten Steinsalzbergwerke Persiens, zu Maman, eine Tagereise östlich von dem durch seine giftigen Zecken berüchtigten Miané, im südöstlichen Aderbeidjan, welches ich auf der Durchreise im August 1859 flüchtig zu sehen Gelegenheit hatte.

Das Steinsalz ist hier in Begleitung von mächtigen Gypslagern, die als förmliche kleine Bergzüge auftreten, so wie von gelblichen Kalkmergeln und bunten Thonen muldenförmig dem Supranummulitenkalk Abich's eingelagert, der seinerseits wiederum dem Südwestabhange eines SO. — NW. streichenden Höhenzuges chocoladefarbener und violettgrauer porphyrartiger Trachyte sich anschliesst, von welchen er gehoben und durchbrochen worden ist. Dieser Höhenzug gehört zur Kette des Kafilan-Kuh, welche, dem Talyschinischen und Ghilanischen Küstengebirge parallel, das Hochland von der Provinz Irak-Adjemi im Nordosten begränzt.

In den nur wenig verworfenen, fast horizontal geschichteten Lagen des körnig krystallinischen Steinsalzes, welches in einer der Hauptschürfe durch türkische Arbeiter bis zu 25 Fuss Mächtigkeit abgeteuft worden war, ohne durchsunken worden zu sein, fand ich in ziemlicher Menge auftretende knollenförmige amorphe Massen von ziegelrother, durch Carneolfarbe ins Blutrothe übergehender Färbung und von bitterlich zusammenziehendem Salzgeschmack. Sie waren von Erbsen- bis Kokosnussgrösse und traten in Begleitung feiner Gypsschnüre, sowie dünner, bräunlichgrüner Thonlagen und rein weiser, blättrig krystallinischer Knollen eines Polyhalit-ähnlichen Minerals stets an der Gränzfläche zweier Salzschichten auf, mit deren gelblich- und bräunlich-weisser Färbung die rothen Einschlüsse grell contrastirten. Oft auch waren sie in einem rosenrothen grob-krystallinischen durchscheinenden Salze eingeschlossen, welches aus einem Gemenge von Chlornatrium, Chlorkalium und Chlormagnesium bestehend, in Nestern und ganzen Schichten auftrat, bildete dann aber stets die oberste Lage desselben.

Die Salzknollen sind amorph, hart und äusserst spröde, im Bruche muschlig splittrig wie Glas oder Harz; auf den Bruchflächen, wie äusserlich am Fundorte selbst, von Glas-

glanz, in dünnen Splittern und Stücken schwach durchscheinend und sie lassen sich in dieser Hinsicht mit dem Schellack vergleichen. Auf frischen, in verticaler Richtung blossgelegten Bruchflächen zeigen die Stücke schon dem blossen Auge eine sehr fein gebänderte, abwechselnd hellere und dunkle Streifung und Schichtung, derjenigen mancher rothen Achate und Carneole täuschend ähnlich; diese feine bei schwacher Vergrösserung aufs deutlichste wahrnehmbare Schichtung ist der allgemeinen horizontal erfolgten Schichtenrichtung des Steinsalzes parallellaufend. An der Luft zieht es Wasser an, der Glasglanz geht in Fettglanz über, die Oberfläche des Salzes wird sodann trübe und bedeckt sich mit einer losen Kruste feiner würfelförmiger Krystalle von Chlorkalium, zuletzt zerfliesst es völlig mit Zurücklassung einer geringen Menge rother Materie und des Alkalichlorürs. In Persien hielt es sich mehrere Tage glänzend und trocken an der Luft, ohne feucht zu werden. Erst beim Hinabsteigen vom Hochlande in die sumpfigen Ufergelände des Urmia-See's war ich veranlasst, die Stücke in mehrfache Lagen papierdünner Guttaperchaplatten einzuwickeln; auf diese Weise gelangten sie nach Jahresfrist unversehrt in meine Hände. In Dorpat konnten die Stücke namentlich während der vom März bis November auch in Zimmern feuchten Luft, nur durch Aufbewahren über Schwefelsäure unter einer Glasglocke vor dem Feuchtwerden und Zerfliessen bewahrt werden. Seinen Bestandtheilen nach erwies es sich aus Chlormagnesium, Chlorkalium und Wasser zusammengesetzt. Beim Auflösen in Wasser hinterblieb eine sehr geringe Menge organischer Materie, deren feuerbeständiger Rückstand aus Eisenoxyd und Kieselerde bestand. Die wässrige Lösung des Salzes liess verschiedene Male keine Spur von Kalk und nur bisweilen schwache Spuren von Schwefelsäure erkennen.

Die gelblichweissen krystallinischen, diese rothen Knollen einschliessenden Steinsalzschichten sind fast reines Kochsalz, das weder Chlorkalium noch eine Jodverbindung durch Reagentien nachweisbar und nur Spuren von Kalk, Magnesia und Schwefelsäure enthielt.

Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

Chlor	38,072
Kalium	13,445
Magnesium	8,753
Schwefelsäure	Spur
Eisenoxyd und Kieselerde	0,060
Wasser und organische Substanzen	39,670
	100,000

	Gefunden	Aequiv.	Berechnet
Chlorkalium	25,621	1	26,900
Chlormagnesium	34,649	2	34,210
Unlöslicher Rückstand	0,060	—	—
Wasser und organische Substanzen	39,670	12	38,890
	100,000		100,000

Die Formel des Minerals ist mithin die des Carnallits $(KCl + 2\,MgCl) + 12\,aq$.

Die directe Bestimmung des Wassergehaltes war wegen der chemischen Beschaffenheit des Salzes mit den grössten Schwierigkeiten verknüpft und lieferte, in verschiedener Weise versucht, keine genügenden Resultate. Nur langsames und vorsichtiges Erhitzen bis 200°C führte am nächsten zur Wahrheit, ohne dass auch hierbei völlig übereinstimmende Wägungen erlangt werden konnten. Das Chlormagnesium wird in der Doppelverbindung mit Chlorkalium durchaus nicht vor der Zersetzung selbst bei schwacher Glühhitze geschützt, wie solches angenommen wird; andererseits lässt sich auch durch Glühen über der Spiritus-Lampe mit doppeltem Luftzuge nicht alles Chlormagnesium caustificiren. Die geglühte Masse zieht an der Luft wiederum Feuchtigkeit an und zerfliesst. Mit Anwendung von Quecksilberoxyd geschieht die Zersetzung vollständig.

1,050 Grm. des Carnallits lieferten längere Zeit bis 160° C. erhitzt 0,4285 Grm. Gewichts-Verlust = 40,809 p.C., noch zwei Stunden länger bei stärkerer Hitze 0,540 Grm. Glühverlust = 51,427 p.C.

In einem zur Hälfte bedeckten Platintiegel der Hitze einer Weingeist-Berzeliuslampe ausgesetzt, trübt sich das glänzende helldurscheinende Salz plötzlich und wird dann von den Berührungstellen der Tiegelwand ausgehend, nach innen zu, aber stets scharf abgeschnitten, allmählich weiss und krystallinisch, *während* Wasser- und Chlorwasserstoffdämpfe

nebst Luftblasen aus der rothen Masse entweichen; schliesslich wird das ganze Stück weiss und krystallinisch, sodann schmilzt die Masse zu einer wasserklaren Flüssigkeit, wobei anfangs unter Spritzen ein geringes Sublimat von hochgelber Farbe an der unteren Fläche des Tiegeldeckels sich absetzt. Darauf verdampft Chlorkalium, das gelbgefärbte Sublimat verschwindet und zuletzt bleibt nach stundenlangem Glühen eine trockene, theils weisse, theils gelbliche, geschmolzene, warzenförmig-krystallinische Masse mit vielen feinen, stark glänzenden Würfelflächen untermischt, im Tiegel zurück, welche bei der Hitze der Berzeliuslampe keine Gewichtsabnahme mehr erleidet, an der Luft aber lebhaft Wasser anzieht und nach einiger Zeit unter Zurücklassung von Magnesiahydrat und Chlorkalium-Krystallen zerfliesst.

Jenes durch Einwirkung der Hitze bewirkte Trüb- und Krystallinischwerden beruht auf der in kleinen Würfeln erfolgenden Ausscheidung des Chlorkaliums aus seiner bis dahin bestandenen völlig amorphen Doppelverbindung mit dem Chlormagnesium. Der gelbe Anflug auf der unteren Fläche des Tiegeldekels erwies sich in einem zweiten Versuche als Eisenchlorid, das offenbar durch Einwirkung der chlorwasserstoffsauren Dämpfe entstanden war, welche aus der Wechselzersetzung des Chlormagnesiums und einem Theile seines Krystallwassers resultirten und auf die geringe Menge des im Salze vorhandenen Eisenoxydes agirten.

Legt man ein Stück unseres Carnallit's in Wasser, ohne das letztere zu agitiren, so löst sich das Salz unter Entwickelung zahlreicher Luftbläschen zwar vollständig auf, ein *weiches flottirendes Gebilde von der Grösse, Form und Farbe des ursprünglichen Stückes bleibt aber in der Lösung suspendirt* und begiebt sich schwimmend aufwärts zur Oberfläche der Flüssigkeit, falls dieselbe einigermassen concentrirt ist. Die aus sehr feinen parallel übeinandergelagerten helleren und dunkleren Schichten bestehende Structur dieses ziegelfarbenen Körpers ist jetzt dem Auge besonders deutlich und erinnert an die Structur einiger der niedersten Pflanzenformen, namentlich *Palmella Kütz.* und *Nostoc*. Jenes voluminöse Gebilde ist dabei von ausserordentlicher Zartheit; wird das Wasser in

dem es sich befindet, durch Schütteln des Gefässes agitirt, so zertheilt es sich gleich in mehrere Stücke. Aus dem Wasser genommen, sinkt es zu einem schleimigen Klumpen zusammen, der, abermals ins Wasser gebracht, die frühere Form nicht wieder erhält. Auf eine Glassplatte oder auf Papier gebracht (abfiltrirt) trocknet ein Kubikzoll grosses Stück ausserordentlich zusammenschwindend, zu einer ziegelrothen, feinen, blättrigen, papierdünnen Substanz zusammen, welche, äusserlich schimmernd und seidenglänzend, beim Zerreissen eine etwas zähe und sehr feine leder- oder filzartige Beschaffenheit zeigt. Einmal eingetrocknet, haftet die Substanz dem Glase und dem Filtrirpapier sehr fest an, so dass sie von dem Papier ohne Zerreissung desselben kaum getrennt werden kann. Die mechanische Trennung erfolgt jedoch sehr leicht, wenn das Papier benetzt wird, worauf die Blättchen mit einer feinen Pincette leicht sich abheben lassen. Wiederum in Wasser gebracht, quellen sie nicht wieder auf, auch nicht beim allmählichen Erwärmen bis zum Sieden; sie haben dann im Wasser das Ansehen feiner glänzender Glimmerschuppen. Auf dem Platinblech erhitzt, schwärzen sie sich und verglimmen alsdann unter lebhaftem Erglühen, eine reichliche Menge rother Asche hinterlassend, welche dem blossen Auge einige feine beigemengte Quarzkörnchen zeigt sonst aber aus Kieselerde und Eisenoxyd besteht.

Die im Vorstehenden angeführten Thatsachen dürften schon für sich genügend sein, zu beweisen, dass wir in der fraglichen voluminösen Substanz, welche beim Lösen eines Carnallitstückes, die Form des Minerals beibehaltend, in Wasser übrig bleibt, einen organisirten Körper vor uns haben, der nach Form und Structur den niedersten bekannten Pflanzen- und Thierformen sich anreiht. Da in der Natur stets das Stoffliche dem Formgebenden untergeordnet ist, wenngleich die Form selbst von Ersterem bedingt erscheint so werden wir zu der Schlussfolgerung bewogen, die im Steinsalz eingeschlossenen Carnallitklumpen von Maman mindestens *mit gleichem Rechte als Organismen aufzufassen, wie als Minerale.*

Lässt man einen feinen flachen Splitter des Salzes auf dem Objectträger des Mikroskops in einem Tropfen destillirten

Wassers zergehen, so geht zunächst eine Spaltung des Salzes in seine beiden näheren Bestandtheile vor sich. Das Chlormagnesium löst sich zuerst und in der concentrirten Lauge scheiden sich die würfelförmigen Chlorkaliumkrystalle aus, die bei weiterem Zusatz von Wasser sogleich, oder durch Wasseranziehung von Seiten des Chlormagnesiums aus der Luft allmählich von selbst zerfliessen. In dieser Flüssigkeit schwebt der schwammartige Körper mit völliger Beibehaltung der ursprünglichen Form des Salzsplitters. Er ist indess dabei in seinem Bau so ausserordentlich zart, dass die blosse Erschütterung, welche beim vorsichtigen Hinzufügen eines Tropfens Wassers aus dem Tropfgläschen durch Adhäsionswirkung entsteht, hinreichend ist, ihn in mehrere Stücke zu zerreissen. Das noch so vorsichtige Auflegen eines feinen Deckglächens pflegt ihn gleichfalls zu zertrümmern. Nur sehr feine Glimmerblättchen fand ich geeignet, die Präparate beim Bedecken in ihrer Ganzheit zu erhalten.

So betrachtet, zeigt er sich unter dem Mikroskop bei 250-300-maliger Vergrösserung als ein sehr feines farbloses, bisweilen gelblich gefärbtes schwammiges Gewebe, dessen Grundsubstanz scheinbar völlig structurlos, aber mit zahllosen starren Nadeln und runden Körperchen meist molekulärer Kleinheit erfüllt ist, welche ich nacheinander einzeln betrachten will.

1) Zunächst ist die Grundsubstanz von zahllosen, feinen, spiessigen Nadeln erfüllt, die nach allen Richtungen hin gelagert sind. Sie sind von unmessbarer Kleinheit, sehr an Länge, aber nur unbedeutend an Dicke allmählich wachsend. Das Maximum der Dicke (des Querdurchmessers) erreichen sie bei einer Länge von 0,06 Millim. Bei weitem die meisten der Nadeln sind von dieser Beschaffenheit, von da an nimmt bei vielen mit zunehmender Länge die Dicke ab, so wie auch die starre gerade Beschaffenheit derselben verschwindet und einer gekrümmten und gebogenen Form Platz macht, welche bei noch bedeutenderer Länge und Feinheit einzelner Nadeln in eine S-förmige oder mehrfach gebogene Form übergeht. Selten übersteigen sie indess die Länge von 0,1 Millim. (0,0967 Millim. im Mittel mehrerer Messungen). Ihr Querdurchmesser (Dicke) übersteigt nicht 0,0012 Millim. Bei 250-

maliger Vergrösserung übertraf sie nicht die scheinbare Dicke des Spinngewebfadens im Oculare. In dem Maasse, als man eine stärkere Vergrösserung angewendet, treten, so weit die bei stärkerer (700- bis 1000-maliger) Vergrösserung abnehmende Helligkeit des Gesichtsfeldes ein deutliches Wahrnehmen gestattet, an derselben Stelle des Präparats stets nur feine, in die Länge gezogene Nadeln und dazwischen liegende molekuläre Körnchen vor die Augen. Wiederholte Beobachtung zeigt, namentlich mit Hülfe künstlicher Beleuchtung, dass das bei schwächerer Vergrösserung scheinbar structurlose Gewebe, bei stärkerer sich stets in ein filzartiges Haufwerk jener feinen nadelartigen Gebilde mit dazwischen liegenden Körnchen auflöst, und man gelangt zu der Ueberzeugung, diese beiden als die letzten sichtbaren, das Ganze constituirenden Formelemente anzusehen, deren weitere Erkennung bei scheinbar ins Unendliche zunehmender Feinheit der Nadeln und Kleinheit der molekulären Körnchen schliesslich in der Unvollkommenheit des vergrössernden Instrumentes ihre Gränze findet.

Die kleineren dicken Spiesse sind bisweilen zu sternförmigen Gruppen vereinigt.

Bei alledem tritt aber eine gesteigerte Anhäufung dieser Nadeln in abwechselnder linear-paralleler Richtung, welche der horizontalen Schichtenrichtung des Salzes entspricht, deutlich hervor. Dieses gedrängtere Auftreten in schichtenweis linearer Anordnung bedingt eben jene schon mit blossem Auge und durch die Loupe wahrzunehmende feine Streifung.

Jene feine, in geradlinig paralleler Schichtung angeordnete Zusammenhäufung der richtungslos durch einander gewirrten Nadeln, verbunden mit der ausserordentlichen Zartheit des ganzen Gebildes, scheinen zu beweisen, dass die Entwickelung jenes Körpers nur in einer stillen und ruhigen, mindestens während des einstigen Wachsthums nie heftig bewegten Flüssigkeit vor sich gegangen sein konnte; oder man müsste denn annehmen, dass während der vitalen Periode jenes Organismus, das Gewebe eine grössere Tenacität besessen habe.

2) Ausser den Nadeln sieht man ferner zahllose dunkle runde Körperchen von unmessbarer molekulärer Kleinheit bis

zu 0,0092 Millim. im Durchmesser. Die grösseren dieser Körnchen lassen stets eine scharfe äussere Contour und einen hellen Inhalt erkennen, der meist *carminroth* bis *blutroth* gefärbt ist. Sie sind es hauptsächlich, welche die Farbe des Carnallits bedingen. Die rothe Färbung dieser runden Körper wird in Masse deutlicher, als ihre Grösse zunimmt. Auch hier gelangen bei Anwendung stärkerer Vergrösserung stets neue Körnchenmoleküle zur Wahrnehmung, während die als solche bereits erkannten die äussere Contour und den hellen Inhalt deutlich geschieden erkennen lassen. Ich wage nicht diese Körper weiter zu deuten, zum wenigsten nicht als Zellen im gewöhnlichen Sinne, da sie der Hitze widerstehen und wie die Nadeln, nach dem Glühen scheinbar unverändert bleiben. Schliesslich muss ich als bemerkenswerth hervorheben, dass mehrere der grössten dieser runden Körper mit rothem Inhalt, deren Anzahl übrigens nicht bedeutend ist, indem sie mit der Grösse abnimmt, einen Uebergang von der runden scheibenförmigen zur sechseckigen Gestalt deutlich verfolgen lassen. Die Form des Sechseckes ist bei vielen, obwohl die Ecken öfters gerundet sind, scharf und deutlich ausgeprägt.

Ausser diesen rothen Körperchen giebt es noch welche, aber an Zahl geringe, von schwarzer Farbe, deren Deutung ich mich enthalte. Vielleicht erscheinen sie nur durch Anhäufung des rothen Farbestoffes opak und fallen ihrem Wesen nach mit den beschriebenen zusammen.

Als accidentelle Vorkommnisse muss ich ferner erwähnen:

3) *Luftblasen.* Der grösste Theil derselben wird, wie bereits erwähnt, beim Lösen des Salzes vom Wasser verdrängt, einige bleiben indess in dem filzartigen Nadelgewebe eingeschlossen, und zeigen eine meist birnförmig verlängerte Gestalt. Um über die Art und Weise des Vorkommens im ursprünglichen Salze Aufschluss zu erhalten, stellte ich mir dünne Plättchen des Letzteren her, welche durch Schleifen von flachen Carnallitsplittern mit Hülfe von Terpentinöl auf einer matten Achatplatte leicht bis zu 0,5 Mm. Dicke erhalten werden konnten. Die Carnallitsplitter waren zu diesem Zweck in verticaler Richtung aus einer vertical stehenden Knolle gemeisselt, so dass man den Durchschnitt mehrerer

übereinanderliegenden Horizontalschichten des Nadelfilzgewebes bekam. Die sodann mit Terpentinöl abgespülten Plättchen zeigten in den glasklaren, vom Nadelfilz erfüllten Salze zahlreiche in bogenförmigen Reihen geordnete, längliche Luftbläschen, in Anordnung sehr denen ähnlich, wie wir sie häufig im Eise oder beim plötzlichen Festwerden lufthaltiger Flüssigkeiten zu beobachten Gelegenheit haben.

4) *Pilzzellen.* Das Auftreten derselben ist geeignet, im Anfange zu Täuschungen und Trugschlüssen zu führen. Sie stellen sich als ovale oder längliche Zellen dar, mit grumösem Zelleninhalt (Protoplasma) und oft deutlich ausgeprägtem Zellenkern. Nie sind sie indess weder in einem feingeschliffenen Carnallitplättchen noch in einem mit Wasser frisch dargestellten Präparat sichtbar; sie treten aber einzeln bald auf, namentlich wenn das Letztere einige Zeit der Luft ausgesetzt war. Stückchen von Carnallit hatte ich im Sommer 1860 in Uhrgläsern, die unter einer Glasglocke standen, in reinem destillirten Wasser zergehen lassen. Nach ein paar Wochen zeigte sich ein Stückchen der in der unterdessen zum Theil eingetrockneten Salzlösung suspendirten Nadelfilzkörper unter dem Mikroskop derart von Pilzzellen erfüllt, dass diese nächst den Nadeln die wesentliche Hauptmaase des Ganzen ausmachten. Zugleich hatte sich am Boden des Uhrglases eine weissliche feinpulverige Schicht abgelagert, die nach unter das Mikroskop gebrachten Proben lediglich aus den erwähnten Pilzzellen bestand.

Die Entstehung dieser Pilzzellen haben wir offenbar nur den in der Luft verbreiteten Keimen dieser Wesen zuzuschreiben, welche in der Chlormagnesium-Chlorkaliumlösung alle Bedingungen zu einem fröhlichen Gedeihen vorfanden. Ich erwähne dieser Beobachtung blos darum, weil man einwenden könnte, dass jene Pilzzellen nur eine weitere Entwickelungsstufe bereits im Nadelfilzgewebe enthaltener molekulärer Keimkörperchen oder Zellenkerne seien. Solches erweist sich aber bei näherer Betrachtung als unhaltbar. Hier in Petersburg, im Oktober und November desselben Jahres (1861) gleichfalls in bedeckten Uhrgläsern stehende Carnallitlösungen liessen auch nach mehreren *Wochen* keine Pilzzellen erkennen. Wenn

die Keime derselben im Carnallit ursprünglich vorhanden gewesen wären, so hätten sie sich jedenfalls entwickeln müssen, da hierfür alle Bedingungen, die Wärme eines beständig geheizten Zimmers, Licht und Feuchtigkeit vorhanden waren. Da sie sich aber nicht zeigten, so muss man schliessen, dass entweder die Luft des mineralogischen Museums der Academie zu St. Petersburg im November keine dergleichen Keime enthielt, wie sie im Mai in der im dörptschen chemischen Laboratorio befindlichen Luft vorhanden waren, oder dass, wenn dergleichen Keime in der Luft vorhanden waren, sie zu jener Jahreszeit (Winter) in nicht entwickelungsfähigem Zustande sich befanden. Der letztere Grund hat die meiste Wahrscheinlichkeit für sich und wird, wie ich mich überzeugt, durch die Thatsache gestützt, dass in unserem Klima Wasser in verschlossenen, aber bisweilen gelüfteten, im Zimmer befindlichen Gefässen im Winter, abgesehen von den auf chemischem Wege erfolgenden Absätzen, sich unter Umständen Wochen, ja Monate lang klar erhält, während im Frühlinge und Sommer wenige Tage genügen, um Millionen infusorieller und pflanzlicher Gebilde in demselben Wasser entstehen zu sehen.

Ausserdem sind als zufällige Beimengungen noch

5) amorphe *Quarzkörnchen* und

6) einzelne *kieselschalige Diatomeenpanzer* zu bezeichnen, welche dem untersuchten feinen Gewebe eingebettet sind, und die nach Behandlung des Letzteren mit heisser Chlorwasserstoffsäure isolirt werden können. In zwei Fällen sah ich den Quarz als hexagonales Prisma mit aufgesetzten Pyramiden an beiden Endflächen, und einmal eine Anzahl Diatomeen, stäbchenförmig aneinandergereiht und scheinbar in eine Röhre eingeschlossen, in analoger Weise, wie die von Kützing beschriebenen Fragillaria-Arten *).

Wird jenes Nadelfilzgewebe auf dem Objectträger mit destillirtem Wasser ausgewaschen und eingetrocknet, so rollt und zieht es sich zusammen; es haftet dann ziemlich fest am Glase und bildet eine bräunlichrothe, schwach seidenglänzende lederartige Masse. Eben so wird beim heftigen Be-

*) Kützing, die kieselschaligen Bacillarien oder Diatomeen. Nordh. 1844. Tab. 16, fig. III und IV.

wegen des in einem Gefässe in Wasser flottirenden Gebildes, dasselbe zerrissen und zu unförmlichen Klumpen verfilzt, aus denen wegen ihrer unentwirrbaren opaken Beschaffenheit kaum ein zur mikroskopischen Darstellung geeignetes Präparat mehr gewonnen werden kann. Es geschieht hier im Kleinen dasselbe, was wir im Grossen an einer aus stachligen Strauchästen gefertigten Decke beobachten würden, wenn dieselbe faltig zusammengeschlagen und gerollt würde.

Werden diese Formelemente oder auch ein geschliffenes Carnallitplättchen unter dem Mikroskop im polarisirten Lichte betrachtet, so zeigen die Quarzkörnchen wie der Carnallit die prachtvollen Farbenerscheinungen der doppelten Lichtbrechung. Die rothen Sechsecke und rundlichen Scheiben, wie die Nadeln (die grössten derselben zeigen gleichfalls eine gelbe, ins rothe übergehende Färbung) sind aber völlig indifferent. Auf rothem Grunde wird ihre Farbe erhöht, auf grünem dagegen aufgehoben.

Wegen der, dem Gewichte nach so äusserst geringfügigen Quantität jenes Gebildes (sie beträgt nur wenige hundertstel Procent des Carnallits), war ich nur auf einige der wichtigsten chemischen Reactionen beschränkt.

Das durch Auswaschen vom Salze befreite, auf einer Glasplatte erhitzte Gebilde verglimmte unter eigenthümlich empyreumatischem Geruche, der sehr an jenen beim Glühen von Algen und Schwämmen erinnert, wovon ich mich durch eine Gegenprobe mit *Spongilla fluviatilis* überzeugte.

Der vom Eisenoxyd stark roth gefärbte Glührückstand zeigte die Nadeln, rothen und schwarzen Körnchen unter dem Mikroskop völlig unverändert; ja durch die Zerstörung der geringen Menge organischer Substanz war das Bild in seinen Einzelnheiten noch klarer geworden.

Concentrirte Essigsäure löste auch in der Wärme nichts auf.

Concentrirte Aetznatronlösung mit dem frischen Gebilde zur Trockne verdampft liess die drei genannten Formelemente gleichfalls unverändert.

Verdünnte Jodlösung bleibt völlig indifferent gegen das frische Gebilde, welches dadurch nur gleichmässig gelb gefärbt wird. Diese Färbung verändert sich nicht durch Hinzu-

fügung von Schwefelsäure von verschiedenen Concentrationsgraden. Hiernach ist keine Cellulose vorhanden, die übrigens auch nicht zu erwarten war.

Chlorwasserstoffsäure dagegen wirkt, namentlich beim Erwärmen, sehr energisch auf das frische, wie auf das geglühte Gebilde. Die Nadeln und rothen Körper, gleichwie ein grosser Theil der schwarzen Molekülе werden vollständig zu einer von Eisenchlorid dunkel gefärbten Flüssigkeit gelöst, und es bleibt nur eine geringe grumöse Masse zurück, die hauptsächlich aus Quarzkörnchen und farblos durchscheinenden Partikeln besteht, wie sie feiner Thon zu zeigen pflegt. Da feine Thonlagen als äussere Bekleidung jener Carnallitknollen auftreten und auf mechanischem Wege nicht leicht gänzlich von ihnen zu trennen sind, so stehe ich auch nicht an, jenen in Salzsäure unlöslichen Rückstand als Thon zu betrachten. Bisweilen finden sich noch ausserdem, wie ich bereits erwähnt, einzelne vollständige Quarzkrystalle und Diatomeenpanzer vor.

Gehen wir schliesslich auf die näheren Umstände des Vorkommens des Carnallits ein, wie ich sie an Ort und Stelle beobachtete, um hierdurch noch mehrere Anhaltspunkte zu gewinnen, welche zur Deutung und Entstehung unseres Gebildes beitragen werden.

Wo die Carnallitknollen zwischen Schichten reinen Steinsalzes eingeschlossen auftreten, findet stets, wie solches aus verticalen Querdurchschnitten ersichtlich ist, eine Störung in der sonst horizontalen und parallelen Schichtung des Letzteren statt.

Die Knollen selbst liegen, wenigstens die grösseren, frei und ungezwungen, ohne durch von oben wirkende Pressung gestreckt zu sein. Solches beweist, dass sie während ihrer Bildung einem von allen Seiten gleichmässig wirkenden Drucke ausgesetzt waren.

Oft legt sich das Steinsalz direkt dem Carnallit an, meistens aber sind die Carnallitknollen zunächst von einer feinen, einen bis mehrere Millimeter dicken Schicht eines eigenthümlichen weissen, seidenglänzenden, dem Polyhalit ähnlichen Minerales von blättrig faseriger Structur umgeben, dessen Blätterrichtung

stets senkrecht zur Peripherie der Knollen steht. Dieses Mineral tritt, ähnlich dem Carnallit, auch in ganz selbstständigen Concretionen zwischen den Steinsalzschichten auf, deren grösste die ich sah, einer Faust gleich kam.

Seine nach der von mir gemachten Analyse vom Polyhalit verschiedene Formel ist:

$$\left.\begin{matrix} KO, SO_3 \\ 2\,MgO, SO_3 \\ 3\,CaO, SO_3 \end{matrix}\right\} + 3\,aq.$$

und ich möchte ihm daher den Namen *Mamanit*, nach der in der Nähe seines Vorkommens befindlichen Oertlichkeit, beilegen.

In einzelnen grösseren Knollen dringt der Mamanitüberzug bisweilen scheinbar in die Zwischenräume der Knollen hinein. Durchschnitte haben aber das Ansehen, als wenn ein Aggregat selbstständiger rundlicher Carnallitindividuen sich entwickelt hätte, deren Interstitien mit dem erwähnten Mamanit und darüberliegendem einschliessenden Steinsalz ausgefüllt sind.

Die das Liegende des Carnallits bildende Steinsalzschicht ist häufig mit einer dünnen Lage bräunlich grünen oder schwärzlich bläulichen Thones bedeckt. Diese Salzschicht verläuft meistens horizontal, biegt sich indess an der Knolle bisweilen nach unten, den Krümmungen der Letzteren sich anschliessend. Die zunächst aufliegenden Schichten brechen in der Regel bis zur Mitte des Umfanges der grösseren Knollen plötzlich ab, und die darauf folgenden oberen steigen wiederum aufwärts, sich den oberen Krümmungen der Carnallitknollen anschmiegend und dadurch eine entsprechende wellenförmige Aufbiegung der zunächst aufliegenden Steinsalzschichten veranlassend.

Sehr bemerkenswerth ist es, dass in den Steinsalzschichten, welche die Carnallitknollen zunächst umgeben und einschliessen, beim Auflösen von Stücken derselben keine Spur jenes mikroskopischen Nadelfilzgewebes sich nachweisen lässt.

Ebensowenig war in dünnen Splittern oder feingeschliffenen Plättchen des Mamanits etwas von den beschriebenen Nadeln und runden Körperchen sichtbar. Wohl aber trat dieses schwammartige Gebilde reichlich auf in den früher

erwähnten Schichten und Bänken eines Salzgemisches von Carnallitsubstanz und Chlornatrium, deren rosenrothe bis morgenrothe Färbung sie bedingte. Nur fand es sich nicht in zusammenhängenden Massen, sondern flockenweise und gleichsam zerrissen und zerstückelt durch die ganze Masse der grobkrystallinischen Schichten vertheilt.

Wenn wir nun, auf die söhlige Schichtung der Steinsalzmassen von Maman und die chemische Beschaffenheit des Salzes selbst fussend, von der Ueberzeugung ausgehen müssen, dass wir einen durch Eintrocknung der Mutterlauge eines Salzsee's oder abgetrennten Meeresbeckens entstandenen Schichtencomplex vor uns haben, so lassen sich aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Thatsachen folgende auf die Bildung des Carnallits bezügliche Schlüsse ziehen:

Nach dem Absatz der Steinsalzschichten, welche das Liegende in gleichem Horizont befindlicher Carnallitknollen bilden, musste eine kurze Periode der Ruhe (resp. Verdünnung der Lauge durch Regengüsse) eingetreten sein, während welcher sich zunächst die dünne Thonschicht ablagerte. Hierauf ging die gesonderte Abscheidung der Carnallit- und Mamanitconcretionen vor sich, wobei die des Letzteren noch stattfand, als die Bildung der Carnallitknollen durch schichtenweise Entwickelung des spongienartigen Nadelfilzes und gleichzeitige Fixirung des Chlorkaliums und Chlormagnesiums zu einer amorphen Doppelverbindung innerhalb desselben bereits beendigt war, wie solches der feine Ueberzug des Mamanits auf dem Carnallit bezeugt. Der hierauf wiederum erfolgte Absatz von Steinsalz, durch Niedersinken an der Oberfläche des Wasserbeckens durch Verdunstung gebildeter feiner Kochsalzkrystalle, umgab und umschloss zugleich mit wechselnden feinen Lagen von Thonsubstanz und von Mamanit die knolligen Gebilde. Während des Wachsthums der Letzteren verfingen sich Diatomeen in dem Filze, gleichwie Quarzkörnchen und Thonpartikel, die in Form von Staub durch Wind auf die Wasseroberfläche getrieben, darin niedersanken, auf die schwammartigen Organismen trafen und von neu zuwachsenden Schichten derselben eingeschlossen wurden.

Versuchen wir nun, auf die Ursachen einzugehen, welche

die Abscheidung des Carnallits in knolliger amorpher Gestalt bedingten. Wir könnten das Ganze als einen Petrificationsprocess auffassen, in welchem an Stelle der Sarcode in der Salzlauge vegetirender Schwämme Carnallitsubstanz getreten ist. Doch genügt der mechanische Vorgang der Pseudomorphose nicht zur Erklärung der Abscheidung des zerfliesslichen Carnallitsalzes.

Wenn in der concentrirten Lösung eines Gemisches mehrerer verschiedener Salze die Ausscheidung von Salzverbindungen stattfindet, so pflegt man anzunehmen, dass es das Streben der gleichartigen Molekule nach gegenseitiger Vereinigung sei, welche hierbei in einzelnen oder zu Doppelverbindungen vereinigten Salzen austreten. Diese Ursache lag auch der Abscheidung der beiden genannten concretionären Salzmineralien zum Grunde. Bei der Selbstverdunstung grosser Mengen von Seewasser findet nach gesonderter Abscheidung des Gypses und sämmtlichen Kochsalzes zuletzt gleichfalls die Abscheidung von Chlorkalium-Chlormagnesium als Doppelverbindung statt, aber in krystallisirter Form. In unserem Falle dagegen weist das constante und ausschliessliche Zusammen-Vorkommen des Chlormagnesium-Chlorkaliums mit dem geschilderten organisirten schwammartigen Gebilde, durch welches die äussere Form der Carnallitbildungen bedingt wird, aber auch mit Entschiedenheit auf einen *ursächlichen* und *genetisch bedingenden Zusammenhang* beider hin. Dass die Ausscheidung des Doppelsalzes in Folge der von dem Nadelfilze dargebotenen spitzen und rauhen Oberfläche eingetreten sei, in gleicher Weise, wie wir in Lösungen Gasentwickelung oder Krystallisation stets von den Rauhigkeiten und Unebenheiten der innern Gefässoberfläche zuerst ausgehen sehen, kann hier keine Geltung haben, da in einem solchen Falle die Anlagerung von Carnallittheilen, nachdem sie einmal begonnen, noch weit über die Grenze des Nadelfilzes hinaus hätte stattfinden müssen. Obendrein ist auch die Carnallitsubstanz in den Knollen nicht krystallisirt, sondern *glasartig amorph.* Wird ein Stück der Knolle gelöst und die Lösung sich selbst überlassen, so krystallisirt einerseits Chlorkalium in Würfeln, so wie das Chlormagnesium in langen Prismen jedes für sich

wieder heraus; bei weiterer Concentration und völligem Eintrocknen verschwinden die Prismen des Chlormagnesiums und vereinigen sich mit dem Alkalichlorür wiederum zu einer krystallisirten Doppelverbindung. In jener glasartig amorphen Beschaffenheit des Salzes innerhalb des Umfanges jener Spongienbildung dürfen wir somit wiederum einen Beweis des Abhängigkeitsverhältnisses beider sehen. Ob die Carnallitabscheidung in Folge einer der materiellen Beschaffenheit des organischen Gebildes eigenthümlichen Fähigkeit, unter den Salzen der Mutterlauge die des Carnallits auszuwählen und anzuziehen, zuzuschreiben sei, oder ob die Verdichtung des genannten Doppelsalzes zu einer amorphen Masse nur als *chemische Capillaritätswirkung* aufzufassen sei, bleibt dahingestellt. Der letztere Grund hat vieles für sich, seit wir durch Prof. Schönbein wissen, dass durch Capillarität allein Trennungen und Ausscheidungen chemischer Verbindungen hervorgebracht werden. Der vorliegende Fall fordert auch zu Experimenten in dieser Richtung auf.

Suchen wir indess nach analogen Vorgängen in der Natur, so dürften deren nicht wenige sein. Es gehört hierher schon die allgemeine Fähigkeit der Pflanzen, wie der niedersten Thierformen, aus dem sie umgebenden Medium gerade diejenigen Bestandtheile in ihrem Organismus zu concentriren, welche gegenüber den anderen Bestandtheilen des Bodens, des Wassers, der Luft, nur spurenweise vom Chemiker nachgewiesen werden können. Eine Anzahl vergleichender Analysen des Wassers und des Aschengehaltes in demselben gewachsener Pflanzen hat solches auch für Wassergewächse festgestellt. Unter den Salzen des Seewassers gehört das Chlorkalium zu den in geringster Menge auftretenden Bestandtheilen, und es scheint gerade *dieses Salz* in Beziehung zu unserem Spongiengebilde zu stehen, wie folgende Beobachtung beweist.

Ich fand in dem Verticalschnitt eines anderen Schurfes in der Mulde von Maman, wo die schwach gebogenen Schichten des Steinsalzes bis zu $2^1/_2$ Meter Mächtigkeit aufgedeckt waren, die gelblichweissen krystallinischen Steinsalzschichten durch eine rosenrothe, grobkrystallinische, mehrere Zoll mächtige Zone getrennt. Diese rosenrothe Salzschicht bestand aus

Chlornatrium und Chlorkalium und verdankte ihre Färbung den geschilderten, sie erfüllenden, hier aber nur flockenweise auftretenden Spongiengebilden. Sie enthält 45 p.C. Chlorkalium, welches Salz in den zunächst einschliessenden, gelblichweisen Kochsalzschichten auch bei allen Vorsichtsmassregeln durch Platinchlorid nicht nachzuweisen war. Magnesia war in der rosenrothen Schicht in kaum bestimmbarer Spur vorhanden, und die Spongienreste fehlten ihrerseits in den hellen Kochsalzschichten gänzlich. Hier darf man billig fragen, ob nicht jene Spongien deren vermoderte Reste wir vor uns sehen, in einer Beziehung zum Chlorkaliumgehalte des Wassers standen?

Die Bildung knolligen See-Erzes in den finnländischen Seen durch Milliarden *Gallionellen*, welche während ihres Lebens den geringen Eisengehalt des Wassers in ihren Organismen concentrirten, das Auftreten der oft aus ursprünglichen Schwammgebilden bestehenden Feuerstein- und Hornsteinknollen in der Kreide- und der oberen Juraformation, das Silificiren der Hölzer und anderer Organismen, in reinen Brauneisenstein verwandelte Petrefacten in den weissen Kreideschichten u. A. m. sind sämmtlich sich hier anreihende Erscheinungen, die auf eine gemeinsame Ursache, den noch nicht genügend erkannten Einfluss der feineren Elementarstructur organisirter Körper auf die Ausscheidung gewisser Bestandtheile in wässriger Lösung hinweisen. Ueber die Vorgänge der Diffusion bei den niedersten und einfachsten Pflanzen- und Thierformen wissen wir aber noch gar nichts.

Schon nach der vorläufigen Untersuchung des Carnallits von Maman fragte es sich, ob ähnliche Erscheinungen nicht auch bei dem Carnallit von Stassfurt, dem einzigen Fundorte dieses Salzes in Europa, so viel mir bekannt ist, sich zeigen würden. Ich gehe deshalb hierauf über.

Carnallit von Stassfurt.

Eine erste Untersuchung des Carnallits von Stassfurt zeigte mir, dass in diesem Salze Schwammgebilde in *Fülle* vorhanden waren, welche, wenn auch an mikroskopischer Gestaltung *nicht identisch* denen von Maman, doch vollkommen

analog und zum Theil weit *instructiver* als diese sich erwiesen.

Auch im Carnallit von Stassfurt ist es ein schwammartiges Nadelfilzgewebe, mit schön ausgeprägten rothen hexagonalen Krystalltafeln, welches ihm die intensive rothe Farbe mittheilt und in reinen Stücken seine äussere Form bedingt. Auch hier zeigte sich an vollkommen amorphen, fettglänzenden Stücken mit muschlig-splittrigem Bruche *dieselbe feine parallele Horizontalstreifung* wie bei dem Salze von Maman, welche eben durch jene mikroskopischen Spiculae *bedingt wird,* indem sie bunt durcheinander gefilzt, in reihenweis paralleler Anordnung dichter gruppirt sind. H. Rose sagt vom Carnallit, dass er durch sehr geringe Mengen von Eisenoxyd, welches er an einer anderen Stelle als Eisenglimmer bezeichnet, roth gefärbt sei. Gleicher Ansicht ist Dr. Reichardt*).

Dass die beobachteten Erscheinungen der Parallelstreifung und des glimmerähnlichen Aussehens der abfiltrirten Blättchen richtig sind, aber nach dem von mir früher Erörterten anders gedeutet und erklärt werden müssen, scheint einleuchtend. Durch das Agitiren des Wassers beim Auflösen sinkt der voluminöse Nadelfilz zu einem winzigen, unentwirrbaren blattartigen dichten Klümpchen zusammen, das der Präparation unter dem Mikroskope Schwierigkeiten entgegensetzt.

Uebrigens muss ich bemerken, dass in einzelnen Fällen, namentlich aus Stücken unreinen krystallisirten Carnallits von Stassfurt, dem schwefelsaure Salze und Chlornatrium stark beigemischt waren, die Spongien auch beim ruhigen Zergehen des Salzes in Wasser, in verfilztem und etwas zusammengesunkenen Zustande auf dem Boden des Glases fielen, in solcher Form aber auch vollkommen tauglich für das Mikroskop waren. Umstände, welche die Erlangung grösserer continuirlicher Spongiengebilde aus dem unreinen Salze von Stassfurt sehr erschweren, sind einestheils das reichliche Vorhandensein von Chlornatriumkrystallen und Gyps, welche, nachdem die Carnallitsubstanz bereits aufgelöst, das rückbleibende flottirende

*) Reichardt, das Steinsalzwerk Stassfurt. Jena, Fr. Frommann, p. 631. (Sonderabdruck aus den Acten der k. k. Leopoldinisch-Carolinischen Akademie.)

Gewebe durchbrechend, nach unten zu Boden sinken, und andrerseits zahllose Gasbläschen, die beim Lösen aus den Interstitien der Salztheilchen sich entwickelnd, nach oben streben, und das überaus zarte Gewebe zerreissend, in die Höhe steigend Theile desselben mit sich führen, winzigen Luftballons mit dranhängenden Gondeln täuschend ähnlich. Amorphe Partieen in diesem unreinen krystallinischen Salze entsprachen stets entwickelten und zusammenhängenden Spongiengebilden.

Jene vorgefundene Verfilzung beweist, dass die Mutterlauge des Stassfurter Salzbeckens agitirt gewesen sei, sei es auch nur durch das Herabsinken an der Oberfläche der Flüssigkeit gebildeter Kochsalzkrystalle. Bei den in meinem Besitz befindlichen Stücken analogen krystallinischen rothgefärbten Salzes von Maman, dem Chlornatrium in starker Quantität (von 11 bis zu 46 p.C.) beigemischt ist, und das ich in einer Grube, von Gyps überlagert, sechs Fuss unter der Bodenoberfläche beginnend, in sieben Fuss Mächtigkeit aufgedeckt sah, sind diese Spongien in Form zarter leichter Flocken ohne ein fortlaufendes Continuum oder individuelle isolirte Massen wie in den reinen Carnallitknollen zu bilden, reichlich verbreitet und ebenfalls stets an das Chlormagnesium und Chlorkalium geknüpft.

Ein in gleicher Weise wie der Carnallit von Maman behandelter Splitter des amorphen Salzes von Stassfurt zeigt, wie bereits erwähnt, analoge Erscheinungen. Eine scheinbar ganz structurlose Masse, wie solche der Sarcode von Schwämmen oder manchen Pilzen eigenthümlich ist, bildet die Grundsubstanz. Sie ist mehr oder weniger gelblich und bräunlich gefärbt, und enthält zahllose freiliegende zellenähnliche Körperchen von unmessbarer Kleinheit bis zu 0,0062 Mm. Durchmesser; ähnlich wie im Mineral von Maman waren sie auch hier zweierlei Art: rothgefärbte, das Licht durchlassende, und völlig opake. Die rothen Scheibchen gingen über in zahllose schön ausgeprägte hexagonale Tafeln mit denen sie einem dichten Spiculaefilz eingelagert waren.

Die Spiculae sind weit grösser und breiter als die von Maman, oft sehr in die Länge gedehnt, so dass sie sich krümmen und mehrfach *gewunden* auftreten. Die breiteren unter ihnen

sind deutlich gelblich oder röthlich gefärbt. Die breitesten erreichten im Mittel 0,012 Millim. Durchmesser (0,0116 Millim). Sie müssen hohl sein, da die färbende Substanz bisweilen Unterbrechung erleidet und das Innere nicht gänzlich ausfüllt. Bei sehr starker Vergrösserung erwiesen sich auch die Nadeln von Maman als geschlossene mit färbender Substanz erfüllte Röhren.

Die grössten der hexagonalen Tafeln erreichten 0,04 bis 0,05 Millim. Durchmesser, erwiesen sich bei starker Vergrösserung deutlich als kurze Prismen mit der hexagonalen Endfläche oder mit aufgesetzten Pyramiden, die durch eine auf der Hauptaxe senkrechte Ebene abgeschnitten waren. Durch ungleichmässige oder stärkere Entwickelung zweier gegenüberliegender Kanten erscheinen die Sechsecke oft verschoben und in die Länge gezogen. Durch gänzliches Schwinden zweier gegenüberliegender Kanten treten sie bisweilen als rhomboidische Tafeln auf. Sie sind vollkommen durchsichtig, wenn zwei von ihnen sich theilweise decken, so sind die Umrisse der darunterliegenden scharf sichtbar. Ihre Farbe ist vorherrschend hochroth, sie ändert aber bei manchen ins Morgenrothe und Gelbe ab; einzelne zeigten sich sehr blass und sogar völlig farblos. Andrerseits geht in einzelnen Fällen durch Anhäufung des Farbestoffs die hochrothe Farbe ins Schwarzrothe und sogar, aber seltener, ins völlig Opake über. Sie müssen sehr spröde und zerbrechlich sein, da sie sich oft nur stückweise mit scharf ausgebrochenen Rändern und Bruchkanten vorfinden.. Bisweilen zeigen einige ein sonderbar verändertes Aussehen, indem sie längst den Kanten unförmlich zerrissen und blasig aufgedrungen waren, in ähnlicher Weise wie Hornsubstanz durch Einwirkung von Hitze. In einigen Fällen rührte diese unförmliche, scheinbar blasige Beschaffenheit der Ränder nur von mechanisch an die Kanten der grösseren Krystalle angelegten kleinen rothen Theilchen her, die auch oft auf oder unter den Tafeln selbst liegen.

Endlich finden sich auch hier ähnliche accidentelle Beimischungen vor, und zwar in noch grösserer Menge, als bei dem Carnallit von Maman. Zunächst sind es einzelne Gypskrystalle und zahlreiche krystallinische Quarzkörnchen, die

bisweilen in wohlausgebildeten Krystallen als Combination des hexagonalen Prismas erster Ordnung mit der Pyramide auftraten. Schliesslich wurden auch Reste von Kieselpanzern angetroffen unter denen Bruchstücke eines *Coscinodiscus* deutlich erkennbar waren. Alle diese grösseren und schwereren Beimengungen lassen sich durch vorsichtiges Schlämmen zum grossen Theile leicht von den Resten des organisirten Spongiengebildes trennen.

Um über die chemische Beschaffenheit und quantitative Zusammensetzung dieses Schwammgebildes genügenden Aufschluss zu erhalten, wäre der in Wasser unlösliche Rückstand mehrerer Kilogramme des Stassfurter Salzes erforderlich. Beim Carnallit von Maman betrug dieser Rückstand bei 120° C. getrocknet, nur 0,045 bis 0,60 p.C. des Salzes (im Ganzen hatte ich an Gewicht nur wenige Milligramme dieses Rückstandes zur Untersuchung); in anderen krystallinischen Salzgemischen von ebendaher betrug er das Doppelte (0,11 p.C.) hier aber war die Menge der accidentellen Beimischungen auch weit grösser. Bei den wenigen Stückchen des Salzes von Stassfurt, die mir zur Hand waren, musste ich mich mit einigen mikrochemischen Reactionen begnügen, und diese ergaben für die Spongiengebilde von Stassfurt ein völlig identisches Verhalten mit dem von Maman.

In der Hitze schwärzt sich und verglimmt die organische Substanz; die Spiculae nebst den hexagonalen Tafeln bleiben nach dem Glühen, in eine opake Masse eingebacken zurück. Verdünnte Chorwasserstoffsäure zieht hieraus reichlich Eisenoxyd aus, und nun gewährt der Nadelfilz mit den sechsseitigen Tafeln ein sehr zierliches Bild.

Mit concentrirter Aetznatronlauge bis zur Trockne erhitzt, darauf wieder mit Wasser aufgenommen, bleiben die Spiculae nebst den Tafeln unverändert; Salzsäure löst sie dann schliesslich auf, obwohl sie deren Einwirkung lange widerstehen.

Aus der ungeglühten bis 120° getrockneten Substanz zieht concentrirte Salzsäure sogleich Eisenoxyd und eine Spur Kalk aus; nach dreimaliger Behandlung mit der Säure ist alles bis auf die *Quarzkörnchen* und Diatomeenreste gelöst.

Dass das Bedingende der rothen Färbung vom chemischen Gesichtspunkte aus im Eisenoxyd liegt, ist keinem Zweifel unterlegen. Auch dürften die feinen Spiculae zum Theil aus Kieselerde bestehen. Da mir Fluorwasserstoffsäure nicht zur Hand war, so konnte der Beweis von dieser Seite nicht geführt werden.

Schliesslich muss ich erwähnen, dass auch der *Tachydrit* ($CaCl + 2\,MgCl + 12\,HO$) von Stassfurt seine gelbe Farbe diesen organischen Beimischungen verdankt, welche indess in weit geringerer Quantität darin auftreten. Ein Stückchen Tachydrit in Wasser zerlassen, hinterlässt leichte flottirende Flocken, die aus denselben haarförmigen Spiculen mit rothen hexagonalen Tafeln bestehen, wie im Carnallit.

Durch das Vorhergehende wird die Frage angeregt, ob die rothe Färbung manchen Steinsalzes nicht durch ähnliche Ursachen hervorgebracht wird, wie die des Carnallits.

Ein Stück rothen Steinsalzes von Hall, sowie mehrere Stücke rothgefärbten Steinsalzes von unbekannten Fundorten wurden deshalb von mir untersucht. Hier konnte man sich überzeugen, dass deren Färbung meist von formenlosen amorphem Eisenoxyd, welches sich parthieenweise und fein vertheilt in dem krystallinischen Salze ausgeschieden hatte, bedingt war. Einige Stücke gaben beim Lösen auch leichte in der Lösung schwimmende Flocken in ziemlicher Menge; dieselben stellen ein zerstörtes, völlig structurloses Gewebe dar, in welchem sich aber keine organisirten Formgebilde entdecken liessen. Auf dem Platinblech erhitzt, schwärzte es sich. Quarzkörnchen, Thonpartikel, Gypskrystalle, und in mehreren Fällen ziemlich zahlreiche infusorielle Kieselpanzer bildeten ausserdem stets den im Wasser unlöslichen Rückstand; es würde indess überflüssig und ohne Nutzen sein, hier meine Beobachtungen darüber genauer darzulegen; das Vorkommen von Kieselinfusorien ist durch Prof. Zeuschner in Warschau für das Steinsalz von Wieliczka in umfassender Weise nachgewiesen. Es scheint mir aber durchaus nicht unwahrscheinlich, dass jene structurlosen organischen Flocken, wie das Eisenoxyd als Reste ehemaliger organisirter Schwamm-Gebilde anzusehen sind.

Endlich drängt sich auch noch die Frage auf, ob die von mehreren Berichterstattern (Falk, Pallas, Herrmann, Gmelin d. J., mein Vater, Woskoboinikow, Abich u. A.) angegebene rothe Färbung des Wassers mancher Salzseen der Krym, Transkaukasiens und der astrachanschen und sibirischen Steppen von analogen Ursachen herrühre wie die Färbung des Salzes von Stassfurt und Maman. Es liegen darüber, soviel mir bekannt, keine detaillirten Beobachtungen vor. Jene rothe Färbung des Wassers wird stets mit einem veilchen- oder himbeerartigen Geruch in Verbindung gebracht, der sich auch dem aus diesen Seen gewonnenen Salze mittheilt. Ich selbst habe diese Erscheinung nur in drei Fällen wahrgenommen. Die Salzseen Massasyr und Binagadi auf der Halbinsel Apscheron, die ihre Entstehung Salzquellen verdanken, wie der Salzsee Kityk unterhalb des Fortes Alexandrowsk auf Tjup-Karapan (Mangyschlak), welcher nur der Rest einer abgeschnürten Meeresbucht ist, zeigen im Julimonat eine schwach rosenrothe Färbung des Wassers und einen eigenthümlichen schwachen Geruch, der allerdings an den frischer Himbeeren erinnerte. Im Anfang September 1863 sah ich ferner das Wasser das Kratersees Porssi-Göll am Nordfuss des Höhenzuges Tschokrak auf der Turkmenen-Insel Tscheleken im Caspi von intensiv himbeerrother Farbe und starkem himbeerähnlichen Geruch, der nicht einmal durch den Geruch der aus dem Grunde und längs den Ufern des Sees aufbrodelnden gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffe (zum Theil Petroleum) verdeckt wurde. In den beiden ersten Fällen rührte die Färbung her von Algenzellen, die unter dem Mikroskop entschiedenen Dichroismus zeigten, indem sie bei auffallendem Lichte roth, bei durchfallendem grün erscheinen. Sie schliessen sich den von Kützing beschriebenen *Protococcus*-Arten*) an.

*) Kützing, Tabulae phycologicae Bd. I.

III.

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung.

Von

J. Fritzsche.

Die eigenthümliche Deutung, welche Hr. Goebel den im Carnallit eingeschlossenen mikroskopischen Gebilden gibt, indem er sie als Organismen, oder wenigstens als Reste von solchen betrachtet, und die Bildung der Carnallitknollen durch schichtenweise Entwickelung des spongienartigen Nadelfilzes unter gleichzeitiger Fixirung des Chlorkaliums und Chlormagnesiums zu einer amorphen Doppelverbindung innerhalb desselben erklärt, bewog mich den Carnallit von Stassfurt, der mir allein zur Disposition stand, einer mikroskopischen Untersuchung zu unterwerfen. Die Resultate derselben theile ich hier in möglichster Kürze mit, weil sie, obwohl Hrn. Goebel's Beobachtungen vollkommen bestätigend, in der Deutung derselben gänzlich von seiner Ansicht abweichen.

Die mikroskopische Beschaffenheit des Carnallit von Stassfurt ist durchaus nicht gleichmässig; die erste Sendung, welche ungefähr 15 Kilogramm betrug, bestand fast nur aus deutlich krystallinischen Stücken, welche mehr oder weniger durchsichtig waren, und in welchen das Färbende ungleichmässig war. In einer theilweise farblosen, und theilweise nur wenig rothgefärbten Hauptmasse befanden sich dunkle Nester, in welchen hauptsächlich rothe glänzende Tafeln angehäuft waren, von denen viele schon mit unbewaffnetem Auge als solche erkannt werden konnten. Beim Auflösen in Wasser*), wobei der Carnallit auf einer Glasplatte in der halben Höhe eines mit Wasser angefüllten Glasgefässes lag, liessen diese Stücke kein zusammenhängendes Gebilde zurück, aber es stiegen dabei zahlreiche kleine flottirende Theile solcher Gebilde an die Oberfläche, welche ganz die von Herrn Goebel beschriebene Structur hatten, und von denen viele wenigstens vermuthen liessen, dass sie von fein eingesprengten

*) Beim Auflösen des Carnallit's hörte ich jederzeit das vom Kristersalz bekannte Knistern.

Stückchen eines Minerales von anderer Beschaffenheit als die Hauptmasse herrührten. Solche singesprengte Stückchen liessen sich auch in der That hier und da auffinden, und Splitter von ihnen liessen beim Auflösen unter dem Mikroskope ganz zusammenhängende Gebilde zurück. In etwas grösserer Menge fand sich ein solcher Carnallit nur bei zweien von den 20 Stücken der ersten Sendung, und zwar nur auf der einen Fläche derselben, als dichte, amorph aussehende, flache Stellen von Carneolfarbe. In den von mir selbst aus Stassfurt mitgebrachten Stücken fanden sich verhältnissmässig grössere Einsprengungen der carneolfarbigen Varietät, und da ich gern grössere zusammenhängende Stücke des flottirenden Gebildes haben wollte, erbat ich mir eine zweite Sendung vorzugsweise carneolfarbigen Carnallits aus Stassfurt. Von solchem erhielt ich nun auch ein Paar Kilogramm, aber in viel kleineren Stücken was mich vermuthen lässt, dass sein Vorkommen beschränkt ist. Der Carnallit dieser Sendung zeichnete sich dadurch aus, dass er ein breccienartiges Ansehen hatte, indem darin unregelmässige Stücke von verschiedener Grösse und verschiedener Textur neben einander lagen, scharf von einander durch dunkle Linien getrennt. Er hatte im Ganzen eine braunrothe Farbe, welche aber je nach dem Auffallen des Lichtes verschieden dunkel erschien; bei gewisser Beleuchtung zeigte sich schon auf der matten Oberfläche, deutlicher aber noch auf dem frischen glasartigen Bruche ein Flimmern, welches entweder schon mit blosem Auge, oder doch durch die Loupe von eingemengten glimmerartigen Blättchen herrührend erkannt wurde. Beim Behandeln mit Wasser lösten sich sogleich zahllose sehr feine, rothe glimmerähnliche Blättchen los, und es blieben zwar bedeutend mehr flottirende Gebilde zurück, als bei dem Carnallit von der ersten Sendung, allein niemals in zusammenhängenden Partien von erheblicher Grösse.

Von diesen flottirenden Gebilden habe ich nun unzählige unter dem Mikroskope betrachtet, wozu ich mich vorzugsweise eines binocularen Instrumentes von Nachet und einer 300maligen Linearvergrösserung bediente; immer fand ich ein Haufwerk von Nadeln *und Tafeln*, oft auch feine haarförmige

Fäden, alle diese Bildungen hatten stets den Charakter von Krystallen. An vielen Stellen dieser, meist unregelmässigen Aggregate konnte ich deutlich sehen, dass in ihnen leere Höhlungen sich befinden, deren Wände gleichsam von den stets aneinderhängenden Nadeln und Täfelchen gebildet sind, so dass sich mir die Ueberzeugung aufdrängte, auch die scheinbar amorphen Carnallitmassen seien Krystallconglomerate, und die wahrscheinlich zur Zeit ihrer Bildung die Flüssigkeit gleichmässig erfüllenden mikroskopischen Krystallgebilde seien bei der Krystallisation des Doppelsalzes nach den Seiten gedrängt worden, so dass sie sich auf den Grenzen zwischen den Individuen anhäufen mussten. Dass, wie Hr. Goebel anführt, eine scheinbar ganz structurlose Masse, wie sie der Sarcode von Schwämmen oder manchen Pilzen eigenthümlich ist, die Grundsubstanz bildet, welche zahllose, freiliegende, zellenähnliche Körperchen von unmessbarer Kleinheit enthält, halte ich für ganz unmöglich, und dass keine Zellen vorhanden sein können, geht aus einem von Hrn. Goebel selbst angestellten Versuche hervor. Als derselbe Carnallit von Maman im Platintiegel erhitzte, schmolz die Masse nach einiger Zeit zu einer *wasserklaren* Flüssigkeit. Wäre eine organische Grundsubstanz und Zellen vorhanden gewesen, so würde die geschmolzene Masse nothwendig durch Kohlentheilchen getrübt gewesen sein, welche wegen Abwesenheit von Sauerstoff nicht verbrennen konnten. Dass aber Herr Goebel organische Substanz im Carnallit annimmt, geht aus Folgendem hervor. Von dem Carnallit von Maman wird angeführt: 1) beim Auflösen in Wasser hinterblieb eine sehr geringe Menge *organischer* Materie, deren feuerbeständiger Rückstand aus Eisenoxyd und Kieselerde bestand, 2) das durch Auswachen vom Salze befreite (flottirende) Gebilde verglimmte beim Erhitzen auf einer Glasplatte unter eigenthümlich empyreumatischem Geruche, der sehr an jenen beim Glühen von Algen und Schwämmen erinnert, wovon ich mich durch eine Gegenprobe mit *Spongilla fluviatilis* überzeugte; und 3) auf dem Platinblech erhitzt schwärzen sie sich (die getrockneten Gebilde) und verglimmen alsdann unter lebhaftem Erglühen, eine reichliche Menge rother Asche hinterlassend. Eben so

heisst es vom Carnallit von Stassfurt: „in der Hitze schwärzt sich und verglimmt die organische Substanz". Dieses Schwärzen und Verglimmen aber kann ich nicht als einen hinreichenden Beweis für das Vorhandensein organischer Substanz anerkennen, denn es können diese beiden Erscheinungen auch bei vollkommener Abwesenheit derselben eintreten. Eisenoxyd, aus welchem wenigstens der Hauptmasse nach die in Rede stehenden Gebilde bestehen, hat, ehe es geglüht gewesen ist, gleich der Zirkonerde und dem Chromoxyde bekanntermassen die Eigenschaft, beim Erhitzen kurz vor dem Eintreten des Glühens eine Feuererscheinung, ein sogenanntes Verglimmen zu zeigen; ausser dem aber kommt dem Eisenoxyde auch die Eigenschaft zu, beim Erhitzen eine viel dunklere, fast schwarze Farbe anzunehmen, die es beim Erkalten wieder verliert, und das ist ein Experiment, welches man mit dem aus dem Carnallit von Stassfurt abgeschiedenen Eisenglimmer beliebig oft wiederholen kann.

Durch das Gesagte will ich jedoch keineswegs einen Gehalt von organischer Substanz im Carnallit gänzlich in Abrede stellen, denn Hr. Bergrath F. Bischof hat, wie er mir brieflich mittheilt, darin organische Reste gefunden, welche theils aus deutlichen Zellen von *Sphagnum*, theils aus nicht sicher bestimmbaren Zellen einer holzartigen Pflanze, vielleicht einer *Cycadee*, bestehen, und von Autoritäten wie Ehrenberg u. A. dafür anerkannnt worden sind; auch ich habe allerhand organische Gebilde darin gefunden, denen ich jedoch als rein zufälligen und leicht erklärlichen fremdartigen Beimengungen keine Wichtigkeit beilege. Es wäre vielleicht möglich, dass die mikroskopischen, nadel- und tafelförmigen Kryställchen zuweilen durch eine höchst feine und zarte Schleimsubstanz zusammengeklebt seien und dadurch in ihrer gegenseitigen Lage erhalten würden; man sieht nämlich in der That diese Gebilde immer mannigfach zusammenhängen und ein während der Beobachtung eines in Wasser liegenden, unbedeckten Objectes über dasselbe geführter leiser Luftstrom giebt davon eine besonders deutliche Anschauung. Dafür aber, dass dieses Zusammenhängen nicht durch organische Substanz hervorgebracht sei, spricht der Umstand, dass der

Zusammenhang meistens nicht aufgehoben wird, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf das sogenannte Schwammgebilde einwirken lässt. Man braucht dasselbe zu diesem Behufe nicht erst nach dem Auswaschen eintrocknen zu lassen, sondern kann nach möglicher Entfernung des umgebenden Wassers das von dem Gebilde noch eingesogene durch wiederholtes Behandeln mit einem Tropfen Schwefelsäure und Ablaufenlassen allmählich ganz entfernen. Dabei lösen sich nun allerdings viele Nadeln und Tafeln von einander und schwimmen jetzt frei in der Schwefelsäure umher, allein ich halte diess für eine beginnende Einwirkung der Säure auf die Substanz der Krystalle, durch welche nur die sehr lose zusammengewachsenen getrennt werden. Keinenfalls aber könnte eine so geringe Menge organischer Substanz, dass ihr Vorhandensein in Zweifel gezogen werden kann, als Stütze für Hrn. Goebel's Ansicht dienen. Uebrigens ist es ja auch weniger die Gegenwart von organischer Substanz, worauf es hier ankommt, als vielmehr die Beschaffenheit des unorganischen Theiles der mikroskopischen Gebilde, und es fragt sich hauptsächlich, ob zur Entstehung dieser unorganischen Gebilde die Mitwirkung von Organismen als nothwendige Bedingung angenommen werden muss, wie z. B. für die Nadeln der Spongien, oder ob sie auch ohne Organismen auf rein unorganisch-chemischem Wege entstehen konnten.

Wenn ich nun die für Spongien-Spiculae ähnliche Körper erklärten nadel- und haarförmigen Bildungen sowohl, als auch die für zellenähnliche Körper gehaltenen Tafeln mit Bestimmtheit sämmtlich für auf rein unorganisch-chemischem Wege entstandene krystallinische Gebilde erkläre, glaube ich nicht nöthig zu haben, dafür noch besondere Beweise beizubringen, denn mikroskopischen Krystallbildungen von solchem Ansehen ist jeder mit dem Mikroskope arbeitende Chemiker unzähligemal unter Umständen begegnet, welche keine Hypothese in der Art wie die des Hrn. Goebel zulassen. Wohl aber muss die Frage beleuchtet werden, ob jene Gebilde überhaupt eine Berechtigung haben, irgend wie für Organismen angehörig betrachtet zu werden. Obgleich mir nun hierin wohl eine Stimme zukommt, da ich im Laufe meiner 34jäh-

rigen Beschäftigung mit dem Mikroskope aus Liebhaberei viel Gelegenheit gesucht und gefunden habe, bei Ehrenberg und anderen Meistern in der Mikrozoo- und Mikrophytographie über die kleinsten Organismen Belehrung zu erhalten, und auch selbstständige, dahin gehörige Arbeiten ausgeführt habe, so wollte ich doch in diesem Falle noch den Ausspruch einer mikrobiologischen Autorität einholen, und habe mich deshalb an Hrn. Geh. Rath Dr. Weisse, gewandt. Dieser nun erklärt, dass er in dem flockigen Gebilde des Carnallit weder einen *Nostoc*, noch eine *Spongia* erkennen könne, von *Palmella* Kütz. gar nicht zu reden; dass er die von Hrn. Goebel für Spongien-Spiculae ausgegebenen Körperchen unmöglich als Spongillen-Nadeln ansehen könne; und dass in dem flottirenden Gebilde einen Organismus anzunehmen eine durch nichts begründete Hypothese sei. Diesem Ausspruche vollkommen beistimmend füge ich noch Folgendes hinzu.

Der Carnallit von Stassfurt enthält alle Uebergänge von den feinsten, molekulären Körnchen, welche bei den allerstärksten Vergrösserungen grossentheils als Täfelchen sich erkennen lassen, bis zu den schon mit blossem Auge als sechsseitige Tafeln erscheinenden Krystallen, welche durch alle ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sich als Eisenglimmer charakterisiren. Die dunklen Körper, deren Hr. Goebel erwähnt, sind nichts Anderes als dickere und deshalb undurchsichtige Krystalle von wahrscheinlich reinem Eisenoxyd, welches ausserdem auch noch in Prismen von der mannigfachsten Grösse uud Dicke und daher auch letzterer entsprechenden Färbung vorkommt. Es ist nicht unmöglich, dass ein Theil der molekulären Körnchen noch aus amorphem Eisenoxydhydrat besteht, welchem nicht Zeit genug gelassen worden ist, sich in Eisenglimmer umzuwandeln; eine solche Umwandlung ist aber eine geologische Thatsache, für welche G. Bischof in seinem Lehrbuche der chemischen Geologie 2 B. 2 Abth. Bonn 1855 p. 1345—1348 mehrfache Beispiele anführt. Ich glaube sogar, dass schon gebildete *kleine* Eisenglimmerblättchen sich bei langem Verweilen in der Lösung, aus welcher sich der Carnallit allmählich abgesetzt hat, in *grössere* Blättchen *umwandeln* konnten, denn analoge Ex-

scheinungen kommen in chemischen Laboratorien nicht selten vor.

Die haarförmigen Gebilde und wahrscheinlich wenigstens theilweise die feinen Nadeln scheinen nicht aus Eisenoxyd zu bestehen, worüber ich übrigens keine Versuche angestellt habe, da die nähere Ermittelung dieses Umstandes meinem Zwecke fern lag.

Was nun noch den Umstand betrifft, dass Hr. Goebel bei den grösseren Körnchen im Carnallit von Maman stets eine scharfe äussere Contour und einen hellen Inhalt erkannte, welcher meist carminroth bis blutroth gefärbt ist, so findet sich dafür eine natürliche Erkläruug in Hrn. Goebel's Beschreibung einiger *Krystalle* von Stassfurt, wo die unförmliche, scheinbar blasige Beschaffenheit der Ränder nur von mechanisch an die Kanten der grösseren *Krystalle* angelegten kleinen rothen Theilchen herrührte; solche Krystalle habe ich fast in jedem Objecte beobachtet, und verkleinert gedacht werden sie das von Hrn. Goebel beschriebene Ansehen haben. Solche kleine rothe Theilchen sah ich auch nicht selten reihenweise auf den Flächen des Eisenglimmers aufsitzend, so wie auch den gleich zu erwähnenden gelben Krystallen zuweilen rothe Täfelchen von Eisenglimmer fest anhafteten.

Ausser den von Herrn Goebel aufgezählten fremden Beimengungen fand ich im Carnallit von Stassfurt noch sehr schön ausgebildete compacte Krystalle, deren Farbe unter dem Mikroskope hellgelb, durch die Loupe betrachtet aber brandgelb erscheint. Sie finden sich unter den Quarzkörnern und dunklen Eisenoxydkrystallen nach dem Abschlämmen der leichteren Theile und können schon deshalb mit dem Eisenoxyde in keiner Weise verwechselt werden, weil sie bei viel bedeutenderer Dicke als dieses stets vollkommen durchsichtig sind. Ihre Flächen sind glatt, glänzend und gut ausgebildet, und ich habe mit Hülfe der Loupe einige von ansehnlicher Grösse aussuchen können, welche vielleicht Messungen erlauben würden; deshalb zweifle ich auch nicht an der Möglichkeit, aus grösseren Mengen von Carnallitrückständen bei der technischen Bearbeitung desselben hinreichendes Material zur genaueren Untersuchung dieses neuen Gemengtheiles aus-

suchen zu können. Auf diese Andeutungen aber muss ich mich hinsichtlich dieser Krystalle beschränken und es Anderen überlassen, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

Schliesslich muss ich noch der mikroskopischen Abbildung des Eisenglimmers aus dem Carnallit von Stassfurt erwähnen, welche Hr. Bergrath F. Bischof in seiner Schrift: „Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, Halle 1864." gegeben hat, so wie auch der mir brieflich gemachten Mittheilung, dass von ihm in der Sitzung der Deutschen geologischen Gesellschaft vom 3. Mai über die oben erwähnten organischen Beimengungen und über prachtvolle Bergkrystalle im Carnallit von Stassfurt berichtet worden ist.

IV.

Ueber die Säuren der Tantalgruppe-Mineralien.

Die umfassenden und sorgsamen Untersuchungen H. Rose's über die Tantalmineralien scheinen noch keine erschöpfende Kenntniss der Säuren, die darin enthalten sind, errungen zu haben. Wenn man auch allgemein seiner Ansicht beipflichtet, dass jene Gruppe aus zwei gesonderten Arten — den Tantaliten und Columbiten — besteht, in deren ersteren nur reine Tantalsäure, in letzteren Unterniobsäure enthalten ist, so haben doch neuerdings die schon früher ausgesprochenen Ansichten Hermann's (s. dies. Journ. **44**, 207; **50**, 164; **75**, 62; **83**, 106; **84**, 317) in Folge der Annahme v. Kobell's von der Existenz der bis dahin unbekannten Diansäure im Tamelatantalit, Euxenit und Tyrit (s. dies. Journ. **79**, 291) die Aufmerksamkeit mehr in Anspruch genommen. Nimmt man hinzu, dass Nordenskjöld schon vor v. Kobell im Euxenit die Anwesenheit einer von der Unterniobsäure verschiedenen Säure anzeigte, so musste man eine Wiederaufnahme der Untersuchungen über die Tantal-Mineralien gerechtfertigt finden. Diese hat, mit dem Euxenit beginnend, C. W. Blomstrand durchgeführt und wir geben seine Resultate, die er der schwedischen Akademie vorgelegt, mit seinen eignen Worten (*Oefversigt af Akad. Förh.* 1864, **21**, 541).

„*Tantalmetalle* im engeren Sinne sind, wie Rose annahm, nur zwei, nämlich *Tantal* und *Niobium*. Dazu kann das Titan als drittes Glied einer besonderen natürlichen Gruppe 2- oder wenn man will 4-atomiger Elemente gerechnet werden.

v. Kobell's Dianium existirt demnach so wenig als Hermann's Ilmenium.

So wie Tantal nur eine Säure $\dot{T}a$ besitzt, so hat auch das Niobium nur eine Säure, die Niobsäure $\dot{N}b$. Eine Unterniobsäure giebt es also nicht, da wir in ihr die wirkliche Niobsäure $\dot{N}b$ zu suchen haben. Diess gilt jedoch nur für die aus Unterniobchlorid erhaltene Säure. Die natürliche Unterniobsäure, die in den meisten Fällen Gegenstand der Untersuchung gewesen zu sein scheint, war eine mit mehr oder weniger Tantalsäure verunreinigte Niobsäure.

Niobium unterscheidet sich wesentlich vom Tantal dadurch, dass es unter denselben Bedingungen, unter denen Tantal das normale zweiatomige Chlorid $TaCl_2$ liefert, neben dem gelben diesem entsprechenden Chlorid ein weisses unschmelzbares und schwer flüchtiges *Oxychlorid* $Nb_4Cl_5O_3$ giebt. Man braucht kaum zu bemerken, dass diese beiden Niobchloride, das sauerstofffreie sowohl wie das sauerstoffhaltige, beim Zersetzen mit Wasser dieselbe Säure, nämlich die 2-atomige Niobsäure $\dot{N}b$ geben mussten.

Rose's Niobsäure (die frühere Pelopsäure) ist ein wechselndes Gemenge von Tantal- und Niobsäure.

Das Aequivalent des Tantals kann nur wenig von Rose's Zahl (etwa 69) abweichen, dagegen muss das des Niobs auf mindestens 48,82 oder 39 herabgesetzt werden. Diese Werthe gelten inzwischen nur approximativ.

So wie dem Zinn, Wolfram, Chrom und anderen Elementen, muss man auch den Tantalmetallen die Eigenschaft zusprechen, durch Zusammentreten zweier oder mehrer Atome zu einem so zu sagen neuen zusammengesetzten Atom die Quelle von vergleichsweise complicirten Verbindungen zu werden. Desshalb kann die Sättigungscapacität der Säuren nicht ein für alle Mal festgestellt werden. Das normale Verhältniss zwischen dem Sauerstoffgehalt der Base und Säure scheint 1 : 4 oder 2 : 8 zu sein, inzwischen ist in einer Zahl besonders wichtiger

Verbindungen dasselbe 1 : 5 oder 2 : 10. So erklärt sich auch die ungewöhnliche Zusammensetzung des Oxychlorids, die ich aber bis jetzt noch nicht einer so speciellen und erschöpfenden Untersuchung zu unterwerfen vermochte, um die vorgeschlagene Formel als völlig sicher betrachten zu dürfen.

Die leicht erklärliche fehlerhafte Auffassung des weissen Chlorids als einer einzigen Chlorverbindung gab von Anfang an den Ansichten Rose's über die Niobmetalle und deren Verbindungen eine schiefe Richtung. Die Annahme eines niedrigeren Chlorids Nb_2Cl_3 musste nothwendig zu der Formel Nb_2O_3 für die entsprechende Säure führen. Diese Formel war völlig zutreffend für das Aequivalent des Niobiums, welches ohne Rücksicht auf das weisse Chlorid und dessen entsprechende Säure sowohl aus der Analyse des gleichzeitig mit Nb_2Cl_3 sich bildenden gelben Chlorids $NbCl_2$, wie aus den daraus gewonnenen niobsauren Natronsalzen abgeleitet wurde, und wenn man diese mit dem Natronsalz der Unterniobsäure ihrerseits verglich, so ergab sich in letzterem der Natrongehalt gerade um so viel grösser, als der geringere Sauerstoffgehalt der Säure erwarten liess. Die Resultate der Analysen, die mit den theoretisch berechneten, hinlänglich übereinstimmten, verhinderten vollends die richtige Auslegung.

Nehmen wir an, dass das gelbe Niob(Pelop)chlorid ein Gemenge von Tantalchlorid und dem wirklichen Niobchlorid sei, welches aus der reinen Niobsäure als Material für die Chloridbereitung erhalten werden sollte, so musste aus der Analyse eines derartigen Chloridgemisches ein Aequivalent für die darin vorausgesetzten einzelnen Metalle hervorgehen, welches in jedem Fall höher war, als das des Niobchlorids und desto mehr davon abwich, je mehr weisses Chlorid anwesend war und je mehr sich also der Tantalgehalt in dem gelben Chlorid concentrirt hatte, nicht zu rechnen den Einfluss, den der ursprüngliche Tantalgehalt für sich ausüben musste. Gleicherweise musste ein Gemisch tantalsauren und niobsauren Natrons weniger Natron als reines niobsaures (unterniobsaures) Salz enthalten und natürlicher Weise musste der einen Theil Chlor ersetzende Sauerstoffgehalt des weissen Chlorids den *Chlorgehalt darin* erniedrigen.

Wir treffen hier Wirkungen an, die aus mehr als einer Ursache abgeleitet werden können, und in solchem Fall ist es nur dem Experiment vorbehalten, das entscheidende Urtheil zu fällen, wenn man sich nicht bei der grösseren oder geringeren Wahrscheinlichkeit stehen zu bleiben gezwungen sieht.

Der eigentliche Beweis für die Richtigkeit meiner obigen Auffassung über die Verbindungen des Niobmetalls, wodurch das mystische Dunkel, das diesem Element ein besonderes Interesse verlieh, aufgehellt und durch die völlige Uebereinstimmung mit den gewöhnlichen chemischen Gesetzen ersetzt wird, kann erst deutlich geführt werden, wenn ich gleichzeitig das Resultat der Untersuchungen vollständig und im Zusammenhang mittheilen werde.

Vorläufig beschränke ich mich auf die Mittheilung einiger aus der vorliegenden chemischen Literatur entlehnten Thatsachen in Bezug auf die Metalle der Tantalgruppe.

Als Wöhler zuerst das weisse Tantalchlorid darstellte, sah er es für ein Oxychlorid an — ich weiss nicht, ob in Folge einer Analyse oder wahrscheinlich in Folge eines Schlusses per analogiam, seit H. Rose am Molybdän und Wolfram die ersten Beispiele der Oxychloridbildung auf trockenem Wege kennen gelehrt hatte. Mit der Entdeckung des Niobiums verfiel inzwischen diese Ansicht.

Es entging keinesweges H. Rose's Aufmerksamkeit, dass das weisse Chlorid Sauerstoff enthalte. Aber er nahm an, dieses beruhe auf einem geringen Gehalt eines der Verbindung völlig fremden Oxychlorids, dessen Entstehung schwer vermieden werden konnte. Die Formel Nb_2Cl_3 (Nb = 48,82) fordert 52,14 p.C. Chlor, die Analyse ergab nur wenig über 48 p.C.

Bei den Schwefelverbindungen des Niobs wird nun ein besonderer Versuch mitgetheilt, um die Menge des beigemengten Sauerstoffs zu bestimmen. Das Chlorid wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und das hierbei gebildete Wasser, nachdem es über glühendes Kupfer geleitet, auf gewöhnliche Art aufgefangen. Auf diese Weise erhielt man aus 2,006 Grm. Unterniobchlorid 0,129 Grm. Wasser, entsprechend 0,583 Grm. NbO_3, deren Sauerstoff also zu 29,05 p.C. im weissen Chlorid hätte enthalten sein müssen. Diess war aber offenbar viel zu

viel, denn sonst hätte nach Abrechnung dieses Sauerstoffs das reine Chlorid nur 33,75 p.C. Chlor enthalten können, es geben aber 10 übereinstimmende Analysen 48,21 p.C. Chlor. Als Ursachen solch ungewöhnlich fehlerhaften Resultats betrachtete Rose einerseits die Nothwendigkeit, den Schwefelwasserstoff blos durch Chlorcalcium zu trocknen, andererseits die nicht vollständige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch das Kupfer.

Setzt man Nb = 39, so entsprechen 0,129 Grm. Wasser 0,395 Grm. = 19,69 p.C. NbO_2, nach deren Abzug vom Chlorid der Chlorgehalt im Ganzen 51,82 p.C. ausmachen muss. Die Formel $Nb_4Cl_5O_3$ fordert 23,07 Niobsäure und etwas unter 50 p.C. Chlor. Der Versuch scheint demnach zu wenig Wasser gegeben zu haben und der darnach berechnete Chlorgehalt übersteigt (nicht untersteigt) den durch den Versuch gefundenen.

Es musste immer grosse Schwierigkeiten darbieten, den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Oxychlorids mittels Schwefelwasserstoffs vollständig in Schwefelmetall überzuführen.

Vor Rose's Ansichten über die Niobsäuren scheint man allgemein angenommen zu haben, dass die Niobsäure gleichzeitig mit der Tantalsäure in den natürlichen Tantalverbindungen anwesend sei. Später hat man sich an die Vorstellung gewöhnt, dass Niob- und Tantalsäure einander vertreten, während beide so gut wie regelmässig durch Zinn-, Wolfram- und Zirkonsäure ersetzt werden.

Bei der Entdeckung des Pelopiums macht Rose die Bemerkung: man könne bei flüchtiger Untersuchung leicht zu der Ansicht verleitet werden, dass die Pelopsäure durch eine gewisse Menge Niobsäure verunreinigte Tantalsäure sei, und Hermann macht sich kurz darauf zum Advocaten dieser Ansicht, erklärt 8 Jahre später, dass der Columbit von Bodenmais keine Tantalsäure enthalte, ein Jahr darauf aber besitzt er schon eine Methode, den Tantalsäuregehalt des fraglichen Columbits quantitativ zu bestimmen. Rose und seine Schüler wiesen die Unzuverlässigkeit dieser Methode nach und damit scheinen seine Ansichten hinreichend widerlegt.

Inzwischen bin ich auf einem ganz anderen Weg und so gut wie unbekannt *mit der* weitläufigen Niobliteratur in Be-

zug auf den Bodenmaiser Columbit zu demselben Resultat wie Hermann gelangt.

Der Tantalgehalt des genannten Columbits scheint über 20 p.C. von dem Gesammtgehalt von etwa 81 p.C. Metallsäuren auszumachen. Wird ein solches Säuregemisch zur Darstellung des gelben Chlorids (mit grösster Vorsicht die überwiegende Bildung des weissen Chlorids zu hindern) angewendet, so müsste man ein Aequivalent erhalten, welches sich mehr dem des Niobs als des Tantals nähert. Die Analysen Rose's vom gelben Niobchlorid stimmten so wenig unter einander überein, dass er von 8 Bestimmungen 5 als untauglich verwarf. Nach dem Chlorgehalt schwankt das Aequivalent des Niobs zwischen 41,65 und 50,68. Ich habe aus einer weit grösseren Zahl (etwa 50) Analysen des gelben Chlorids mit Anwendung von Säuren aus ungleichen Mineralien und bei ungleichem Ausfall der Chloridbereitung ähnliche Resultate erhalten, das Aequivalent schwankte zwischen 38 und 58 (letzteres aus Bodenmaiser Columbit).

Rose nahm an, dass die Schwierigkeit der Analyse und die fehlerhafte Methode die Ursache der mangelnden Uebereinstimmung zwischen den verschiedenen Analysen seien. Nach meinen eigenen Erfahrungen müsste man wasserfreie Chloride erhalten, welche, abgesehen von den Schwierigkeiten bei der Bereitung und Wägung derartiger Substanzen, eine so scharfe Bestimmung gestatten, wie gerade das Niobchlorid und fast gleich gut nach der einen wie der andern der von Rose in Anwendung gebrachten Methoden.

Hätte man nur Gewissheit, dass die zur Chloridbereitung zu verwendende Säure wirklich reine Niobsäure wäre, frei von jeder Spur Tantalsäure, so dürfte die Unsicherheit über das Aequivalent des Niobs nicht grösser sein, als bei einem grossen Theil der übrigen Elemente. Die Entfernung der wie es oft scheint von Anfang an beigemischten Tantalsäure ist schwer, wenn überhaupt möglich. Die einzige einigermassen befriedigende Methode dürfte die sein, welche sich auf die Eigenschaft des Niobs, ein Oxychlorid zu bilden, stützt. Durch Auskochen mit Aetznatron könnte möglicher Weise die Tantalsäure von der Niobsäure befreit werden, aber nicht umge-

kehrt erhält man Niobsäure in Lösung frei von Tantalsäure. Es ist aber zu bemerken, dass, wenn ein Gemenge von Niob- und Titansäure, deren Natronsalz als unlöslich in reinem Wasser angegeben wird, mit Aetznatron geschmolzen wird, beim Ausziehen mit Wasser auch Titansäure in beträchtlicher Menge sich löst, ebenso kann eisenhaltige Niobsäure, auf dieselbe Art behandelt, in der alkalischen Lösung auf keine Weise von dem hartnäckig folgenden Eisengehalt befreit werden.

Als besonderen Umstand zum Beweis der eigenthümlichen Stellung der Niob- und Unterniobsäure zu einander, gleichsam als wären sie Oxydationsstufen verschiedener Metalle, führt Rose die Eigenschaft ihrer Schwefelverbindungen an, wonach sie beim Rösten gerade so viel Säuren geben, als zur Bereitung der Schwefelverbindungen von Anfang an verwendet wurde, während doch die beiden Schwefelverbindungen des Zinns das gleiche Röstproduct, Zinnsäure, liefern. Inzwischen bemerkt doch Rose später: dass das aus Unterniobchlorid mittelst Schwefelwasserstoff bereitete Schwefelniob ein wirkliches Schwefelniob, nicht Unterschwefelniob und dass die durch Rösten erhaltene Säure Niobsäure, nicht Unterniobsäure sei.

Unterniobchlorid kann in Chlorgas sublimirt werden, bei niederer oder höherer Temperatur, ohne in Chlorniob überzugehen, aber es sollte von Schwefelwasserstoff zu einer Niobverbindung verwandelt werden. Dass diess wirklich der Fall ist, wie unerwartet es auch bei den gegebenen Voraussetzungen erscheinen musste, bewies die directe Bestimmung des Schwefels (durch Chlor etc.), wobei der Schwefelgehalt zu hoch ausfiel, um zu gestatten, dass die Säure, die beim Rösten entstand, etwas anderes als Niobsäure war.

Wäre Unterschwefelniob bei mehren Gelegenheiten vollständig analysirt und nicht für hinreichend genau bestimmt angesehen worden durch die Ermittelung der Quantität Säure, die beim Rösten sich bildete, wobei natürlich der berechnete Schwefelgehalt in nothwendiger Beziehung zu der vorausgesetzten Formel der Säure (Nb_2O_3 oder NbO_2) stehen musste, so dürfte sich dieselbe Abweichung von der Regel wie im vorliegenden *Fall, öfters* nothwendig gezeigt haben.

Niob- und Tantalsäure sind die höchsten und beständigsten Sauerstoffverbindungen ihrer resp. Metalle. Eine wie die andere, nicht minder beide gemengt, mussten zuerst in Schwefelmetall und hernach durch Rösten wieder in Säuren übergeführt, ebenso viel wägen, als vor dem Versuch.

Ich könnte noch mancherlei Beweise für meine Ansichten beibringen, beschränke mich aber hier zunächst auf eine Besprechung von v. Kobell's Dianium. Dieses habe ich als selbstständiges Metall unbedingt bestreiten gemusst, da ohne Zweifel Dianium und Niobium identisch sind.

Die angeführte Reaction gegen Zinn ist die einzige, die v. Kobell als Beweis für die Selbstständigkeit des Dianiums anführt. Die Niobsäure, mag man sie darstellen aus Grönländer oder Bodenmaiser Columbit, aus Tyrit, Euxenit oder anderen Niob-Mineralien, zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie in saurer Lösung durch Zink zu einem schwarzen, durch Zinn und auch durch Kupfer zu einem schön blauen, in Säuren je nach den Umständen mehr oder minder vollständig löslichen Oxyd reducirt wird. Im letzteren Fall rührt die blaue Farbe nur von reducirter Niobsäure her, da Kupfer als Chlorür in Lösung geht.

Bemerkenswerth ist, dass die schwarze Färbung durch Zink, eine besonders bezeichnende Reaction, in welcher Niob durchaus mit Molybdän übereinstimmt, nicht mehr als bisher die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, und noch auffälliger ist, dass Rose die Reducirbarkeit der Unterniobsäure durch Kupfer bestimmt in Abrede stellt.

Das eine wie das andere mag darin seine Ursache haben, dass man bei Ermittelung der Reactionen des Niobs vorzugsweise seine Versuche mit der unmittelbar aus dem Bodenmaiser Columbit dargestellten Säure anstellte. Hätte man denselben Versuch mit der Säure aus dem weissen Chlorid oder aus grönländischem Columbit vorgenommen, so wäre die Aufmerksamkeit ohne Zweifel mehr auf das blaue und schwarze Oxyd des Niobs gerichtet worden.

Tantalsäure scheint die Reducirbarkeit des Niobs nicht zu theilen oder sich wenigstens weit schwieriger zu verändern. Im Gemisch von Niob- und Tantalsäure treten die Niobreac-

tionen um so schwächer und unbestimmter hervor, je höher der Tantalgehalt ist. Die Mineralien, in denen v. Kobell ein neues Metall annahm, weil die Reactionen andere waren als mit dem Bodenmaiser Columbit, enthalten vergleichsweise reine Niobsäure. Darum erhielt auch Nordenskjöld bei Behandlung des Euxenits mit Aetznatron viel von einer Säure gelöst, die mit Zink und Schwefel- oder Salzsäure eine hochblaue, bald ins Dunkelolivengrüne oder Schwarze übergehende Farbe annahm.

Sowie das Niob gleich dem Molybdän und Wolfram leicht auf nassem Wege reducirbar ist, so kann auch das Chlorid in starker Glühhitze durch Wasserstoff zu einem spiegelnden stahlgrauen Metall reducirt werden. Auch verdient hervorgehoben zu werden, dass das weisse Chlorid, in einem indifferenten Gasstrom heftig geglüht, direct in Säure und gelbes Chlorid zerfällt.

Beiläufig gesagt war es die zufällige Beobachtung über die Schwarzfärbung der Säure aus dem Euxenit mit Zink, welche mir schon im Jahre 1856 die unbefriedigende Kenntniss der Säuren des Niobs zum Bewusstsein brachte. Aber erst seit vor 2 Jahren als Nordenskjöld mir bereitwillig seinen Vorrath von Euxenitsäuren und Euxenit zur Verfügung stellte, konnte ich mit Ernst an die wenig verheissende Untersuchung gehen.

Die Resultate, zu denen meine Untersuchung geführt, weichen nach dem Vorhergehenden wesentlich von denen meiner Vorgänger ab. Es liegt in der Natur der Sache, sobald ich mich genöthigt sah, die bisherigen Ansichten über die verschiedenen Erscheinungen, die über die Niobmetalle zur Erklärung vorliegen, als im Grunde falsch zu betrachten, ich mich um so eifriger aufgefordert sehen musste, die Untersuchung so weit als möglich selbst auf die besondern Einzelheiten mit der Vollständigkeit auszudehnen, dass keine wesentliche aufzuwerfende Frage, ganz und gar unbeantwortet blieb. Diess war um so nothwendiger, da meinen Ansichten die consequent durchgeführten und Schritt für Schritt ausgebildeten *Ansichten* eines Chemikers gegenüberstanden,

der mit vollem Recht zu den anerkannt ersten in der jüngsten Periode der Entwicklung unserer Wissenschaft zählt.

Ich musste demnach auch die Mineralien, in denen die tantalartigen Säuren auftreten und nicht blos die Metallsäuren an und für sich zur Untersuchung heranziehen. War meine Ansicht über die Säuren als solche richtig, so mussten auch deren natürlich vorkommende Verbindungen anders als bisher aufgefasst werden, eben so musste andrerseits das Studium der Tantalmineralien Licht verbreiten über das Verhalten der Tantalsäuren in rein chemischer Beziehung.

In diesem Theil wurde die Arbeit weit schwieriger als ich anfangs mir vorstellte. Wenigstens habe ich meinerseits nie die Mangelhaftigkeit analytischer Methoden in dem Grade erfahren, als bei der Untersuchung gewisser Tantal- und Niob-Mineralien, so dass ich mich manchmal versucht fand, ein für alle Mal eine scharfe analytische Bestimmung für thatsächlich unmöglich zu halten

Ohne mich darauf einzulassen, ob diess der Fall ist, oder nicht, will ich in Kürze die allgemeinen Ergebnisse mittheilen, zu denen meine noch fortdauernde Untersuchung geführt hat.

Die *Tantalmineralien,* d. h. die natürlichen Verbindungen sowohl der Tantal-, wie die Niobsäure, können eingetheilt werden in *eigentliche Tantalate* (Niobate) und in *Tantalosilicate,* in denen die Kieselsäure die vorherrschende, die Tantalsäuren die untergeordnete Rolle spielen.

Die ersteren lassen sich nach dem herrschenden basischen Bestandtheil in *Ferrotantalate* und *Yttrotantalate* zerfällen. Bekanntlich theilt man die vorzugsweise eisenhaltigen Verbindungen nach der Natur ihrer Säure in *Tantalite* und *Columbite,* von denen die letzteren Unterniobsäure, die ersteren Tantalsäure enthalten. Für die Tantalite stellte Rose die Formel $\dot{R}\ddot{T}a_2$, für die Columbite $\dot{R}\ddot{N}b$ auf.

In den 12 Tantalit-Analysen, in denen Rammelsberg (Handb. der Mineralchemie, p. 391) den Sauerstoffgehalt in Base und Säure berechnet, schwankt in 9 das Verhältniss zwischen 1 : 4,9 und 1 : 5,2. Nur Jacobson's Analyse giebt das Verhältniss 1 : 4,4, aber diese hat einen Ueberschuss von

1,93 p.C., welcher höchst wahrscheinlich auf Rechnung der Basen kommt (das Kupferoxyd (1,81 p.C.) dürfte wohl grossentheils aus Zinnsäure bestanden haben).

Nordenskjöld bemerkt mit Recht, dass kein Grund vorliege für die Annahme, diese Mineralien seien mehr oder minder zersetzte Substanzen, deren ursprüngliche Zusammensetzung durch $\dot{Fe}\ddot{Ta}_2$ auszudrücken wäre.

Nach dem Vorgehenden dürfte wenig Ursache sein zu zweifeln, das die Formel $\dot{Fe}_2\ddot{Ta}_5$ der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung des Minerals sei.

Betrachten wir Rammelsberg's Zusammenstellung der Analysen der Columbite, so stossen wir auf eine viel geringere Uebereinstimmung. Das Verhältniss des Sauerstoffs in der Säure zu dem der Base ist in 13 Analysen = 1 : 2,9 und 1 : 3,4, in 7 anderen 1 : 3,5 und 1 : 4,07 (die Säure ist als $\ddot{Nb}$ und Nb = 48,82 gesetzt).

Die Formel für die Columbite $\dot{R}\ddot{Nb}$ sollte demnach auf Grund der jetzt vorliegenden Thatsachen wenigstens weit minder sicher angesehen werden als die Formel für die Tantalite $\dot{R}_2\ddot{Ta}_5$.

Verlassen wir Rose's Auffassung, schreiben wir die Niobsäure $\ddot{Nb}$ mit angemessener Erniedrigung des Niob-Aequivalents und geben die Möglichkeit zu, dass die Tantalsäure als Ersatzmittel der Niobsäure anwesend sein könne, so dürfen die älteren Analysen keinen sicheren Anhaltspunkt mehr für die Beurtheilung liefern. Ich sehe mich daher genöthigt, ausschliesslich meinen eigenen Analysen das Entscheidungsrecht über die wirkliche Zusammensetzung des Minerals einzuräumen.

Darnach haben *die Columbite dieselbe Formel wie die Tantalite* $\dot{R}_2\ddot{R}_5$. Wenigstens scheint diess für diejenigen Columbite zu gelten, die ich bis jetzt zu untersuchen Gelegenheit hatte, nämlich von Bodenmais, Haddam (Connecticut) und von Grönland, die doch ohne Zweifel die wichtigsten Repräsentanten jenes Minerals sind.

Merkwürdig genug ist es, dass die Tantalsäure, wenn sie mit Niobsäure zusammen vorkommt, in einem bestimmten einfachen Verhältniss *rücksichtlich* ihres Gehalts zu stehen scheint.

Die *Ferrotantalate* sind vielleicht überhaupt in drei Unterarten zu zertheilen, nämlich *Tantalite* $\dot{R}_2\ddot{T}a_5$, *Niobite* $\dot{R}_2\ddot{N}b_5$ und *Tantalo-Niobite* $\dot{R}_2\ddot{N}b_4\ddot{T}a$ oder $4(\dot{R}_2\ddot{N}b_5)\,\dot{R}_2\ddot{T}a_5$. Zu den letztgenannten gehören die Columbite von Bodenmais und Haddam. Von eigentlichen Niobiten kenne ich aus eigener Erfahrung nur den grönländischen; möglicher Weise könnte v. Kobell's Dianit von Tamela hierher zu rechnen sein. Unter den von Nordenskjöld analysirten finnischen Columbiten (s. d. Journ. 95, 122) aus der Nähe von Torro nähert sich der von Sukkula in seiner Zusammensetzung sehr dem grönländischen, während der von Laurinmäki und Pennikoja mehr dem Bodenmaiser analog zusammengesetzt ist.

Uebrigens ist kein Hinderniss vorhanden, dass nicht auch an den andern Fundorten, z. B. bei Bodenmais, mehr als eine Columbitvarietät vorkommen könnte, ebenso dass Tantal- und Niobsäure einander in mehr wechselnden Verhältnissen vertreten könnten als ich bis jetzt zu beobachten Gelegenheit hatte. Streng genommen müssten sämmtliche tantalitartige Mineralien als Unterarten eines und desselben Minerals betrachtet werden, die man beliebig trennen oder zusammenlegen mag, z. B. wie Kalkspath, Bitterspath u. s. w., je nach dem man mehr Werth legt auf die unvollkommene Uebereinstimmung in krystallographischer Rücksicht oder auf unverkennbare Analogie in der chemischen Zusammensetzung.

Das kann nicht geläugnet werden, dass diese Auffassung von der Tantalit-Zusammensetzung, abgesehen von den Beweisen für ihre Richtigkeit, wenigstens den Vorzug grösserer Einfachheit vor der bisher angenommenen hat.

Was die zweite Hauptabtheilung der eigentlichen Tantalmineralien, die Yttrotantalate, anlangt, so bin ich mit Untersuchung des Yttrotantalits von Ytterby, in dessen schwarzen grünbraunen und gelben Varietäten, ferner mit dem Fergusonit von Grönland und Ytterby, dem Tyrit von Löfsta und dem sogenannten Bragit von Hampamyr besäftigt, nicht zu gedenken des Euxenits, der einstweilen bis auf weiteres ganz und gar bei Seite gesetzt ist. Uralsche Yttrotantalate entbehre ich leider gänzlich.

Wegen der früher angedeuteten Schwierigkeiten bei den

analytischen Bestimmungen, die einen unerwarteten Zeitaufwand in der Lösung zufälliger und für die vorliegende Aufgabe zum Theil ganz fremder Detailfragen erforderten, können zur Zeit nur einige allgemeine Andeutungen und flüchtige Bemerkungen über diese bemerkenswerthe Klasse von Mineralien gemacht werden.

Obwohl ich schon es als bestimmt zu sagen mich getraue, dass die Yttrotantalate ungefähr in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die Ferrotantalate unter einander, so dürfte es doch zu früh sein, mich bestimmter über meine Auffassung von deren rationellen Zusammensetzung zu erklären. Dass sie aber inzwischen eine wesentlich andere als die der Ferrotantalate sei, scheint ausser allem Zweifel, eben so dass sie ungewöhnlich constant sei selbst bei dem buntesten Wechsel der einander substituirenden Bestandtheile, und zwar ohne dass man darin eine mehr oder weniger zufällige mechanische Beimengung anzunehmen berechtigt ist.

Rammelsberg theilt in seinem Handbuch etc. mit, dass Rose jüngst Yttrotantalit ausführlich untersucht habe, wovon jedoch nur das Wenigste bekannt geworden. Nur so viel stehe fest, dass die Säure des Minerals Tantalsäure sei.

So weit meine übrigens ganz und gar unabgeschlossenen Analysen des Ytterbyer Yttrotantalits nachweisen, sind darin neben Tantal-, Wolfram- und Zinnsäure ungefähr 20 p.C. Niobsäure und etwa 3 p.C. Zirkonsäure enthalten.

Durch den wie es scheint vorzugsweise in den Yttrotantalaten normal auftretenden Zirkonerdegehalt (z. B. in einer Varietät von Tyrit sind nahezu 8 p.C. enthalten) bilden diese Mineralien den natürlichen Uebergang von den tantalhaltigen zu den tantalfreien Zirkonsilicaten, wie Eukolit, Wöhlerit, Katapleiit u. s. w., in denen die genannten Säuren eine weit wesentlichere Rolle spielen.

Von Anfang an ist es meine Absicht gewesen, meine Untersuchungen auch auf diese Stoffe auszudehnen, welche die beste Gelegenheit zum näheren Studium jener Gruppe (?) mehr oder weniger schwach charakterisirter Säuren darbieten dürften, die *von Alters her* den gemeinsamen Namen Zirkon-

erde*) führen, so wie die Niobsäure gleichzeitig Niob- und Tantalsäure ausschliesst und zu der die Thorerde in demselben Verhältniss wie die Titansäure zu den eigentlichen Tantalsäuren stehen mag. Darum habe ich bis jetzt die Natur desjenigen Bestandtheils der Yttrotantalate, den ich vorher Zirkonsäure nannte, noch nicht näher zu erforschen versucht.

V.

Ueber die flüchtigen Kohlenwasserstoffe.

Die überaus grosse Schwierigkeit, durch fortgesetzte fractionirte Destillation der Theeröle und ähnlicher Gemische völlig reine Substanzen abzuscheiden, hat C. M. Warren doch nicht abgeschreckt, derartige Versuche mit einer etwas vervollkommneten Methode zu wiederholen, aber in sehr grossartigem Maassstabe, weil nur so die fractionirte Scheidung Aussicht auf Erfolg darbot. (Sillim. Amer. Journ. [2] 40, No. 118. p. 79.)

Das Rohproduct, welches der Verf. verarbeitete war ein Gemisch verschiedener Theere, nämlich der New-York und Manhatten-Gascompagnie in New-York, der Brooklyner, Albanyer und Newark und Stadt Jersey-Gasgesellschaften, welche meist Gemenge von New-Castle und Candle Kohle destillirten. Der Theer wurde aus den grossen Teichen, in denen er auf den Naphtha-Fabriken aufbewahrt zu werden pflegt, direct in die Destillirblasen gefüllt, wie gewöhnlich abdestillirt, und das Product mit Vitriolöl und Alkali gereinigt. Von diesem gereinigten Product unterwarf der Verf. persönlich 100 Fass (barrels) wiederholter fractionirter Destillation aus einem Eisenkessel so lange, bis bei einer gewissen Temperatur aus dem 10 Barrel-Kessel ein volles Barrel überging, ohne dass

*) In einer neulichen Mittheilung über eine im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung hat D. Nylander wahrscheinlich zu machen gesucht, dass in der Zirkonerde des Eukolits oder der norwegischen Eudialite mehr als ein Bestandtheil enthalten sei; dasselbe behauptete früher Prof. Svanberg, gelte für die grönländischen Repräsentanten dieses Minerals.

dabei das Thermometer um mehr als 1 oder 2 Grade schwankte. Schliesslich nahm man von jedem der Fässer, welche die letzte Reihe der Producte enthielten, eine Probe-Gallone, die später zur Untersuchung im Laboratorio diente. Hier wurden sie nach dem vervollkommneten Verfahren des Verf's. wiederholten Reihen von Fractionirungen zwischen 80° und 170° unterworfen und lieferten 4 Antheile, deren Siedepunkte je 80°, 110°, 140° und 170° waren. Von dazwischen liegenden Temperaturen konnte keine nennenswerthe Menge eines andern Productes gewonnen werden.

Diese Thatsachen weichen von den neuesten Untersuchungen über die Kohlentheeröle, die Church geliefert hat, ab, sie nähern sich dagegen wieder den ersten Arbeiten Mansfield's, die durch Ritthausen ihre Bestätigung fanden, nur bekommen die Producte zum Theil andere Namen und Formeln.

Mansfield erhielt nur den ersten Kohlenwasserstoff, das Benzol, von 80° constantem Siedepunkt rein, den zweiten Kohlenwasserstoff, den er bei 113° gewann und Toluol nannte, erachtete er nicht für die Analyse rein genug; am dritten, zwischen 140—150° übergegangen, beobachtete er alle Eigenschaften des Cumols, was aber durchaus nicht ganz richtig ist; am vierten, zwischen 170°—175° gewonnenen, fand er den Geruch des in dem Kümmelöl vorkommenden Cymol und bezeichnete ihn deshalb so. Gleichzeitig beobachtete er auch die Anwesenheit eines Körpers von grösserer Flüchtigkeit als Benzol, knoblauchähnlichem Geruch und Siedepunkt zwischen 60° und 70°.

Ritthausen (s. dies. Journ. **61**, 74.), welcher Mansfield's Versuche wiederholte, fand dieselben im Allgemeinen bestätigt, aber er bekam von dem flüchtigeren Product und von dem angeblichen Cymol so wenig, dass sie nicht untersucht werden konnten. Dass er den Kohlenwasserstoff von niedrigerem Siedepunkt als Benzol, dessen Nitroverbindung sehr der des Benzols ähnelt, zu derselben Reihe zählt und vielleicht als $C_{10}H_4$ ansieht, ist ein verzeihlicher Irrthum. Erst aus grösseren Mengen konnte sicherer Aufschluss über seine wahre Natur gewonnen werden. Der Verf. fand, dass er ein Gemenge einer bei 40° und bei 0° siedenden Schwefel-

verbindung sei. Die Siedepunkte des Benzols, Toluols und sogenannten Cumols giebt Ritthausen zu 80°, resp. 109°, resp. 139°—140°, ganz übereinstimmend mit denen des Verf's.

Church (s. dies. Journ. 65, 383.) hatte in der leichten zwischen 80° und 170° siedenden Kohlennaphtha fünf Glieder der Benzolreihe gefunden und giebt deren Siedepunkte mit Ausnahme des des Benzols anders an als sein Vorgänger, nämlich: Benzol 80,8°, Toluol 103,7°, Xylol 126,2°, Cumol 148,4°, Cymol 170,7°. Diese zeigen eine vortreffliche Gleichmässigkeit im Abstand ihrer Siedepunkte um 22,5° für je C_2H_2, und der Verf. hielt die Angaben für sehr zuverlässig, bis er in andern Reihen von Kohlenwasserstoffen eine Siedepunktsdifferenz von 30° beobachtete. Dann wendete er sich kritisch zu Church's Abhandlung und vermisste die so nothwendigen Daten der Analysen und bei der Wiederholung dieser langwierigen Untersuchungen, ist er zu dem Schluss gelangt, dass Church's Bestimmungen meist ungenau sind, und dass das von ihm neu entdeckte Parabenzol nicht existirt.

Die Resultate aus den Versuchen des Verf. sind folgende:

1. *Der Antheil der Kohlentheeröle, der zwischen* 80° *und* 170° *übergeht, besteht, wie Mansfield und Ritthausen fanden, nur aus* 4 *Kohlenwasserstoffen, nicht aus* 5. *Dieselben gehören der Benzolreihe an.*

2. *Die Siedepunkte* dieser 4 Kohlenwasserstoffe sind 80°, 110°, 140° und 170°, *ihre Differenzen betragen also je* 30° *für je* C_2H_2.

3. *Das Glied von* 140° *Siedepunkt ist nicht identisch mit Cumol aus der Cuminsäure, selbst nicht isomer damit.*

4. *Das Cumol aus der Cuminsäure und das Cymol aus dem Kümmelöl gehören gar nicht zur Benzolreihe.*

5. Das Parabenzol von Church ist höchst wahrscheinlich ein Gemenge von Benzol und Toluol.

Ueber die Eigenschaften der 4 von ihm abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe theilt der Verf. folgendes mit.

Benzol. Spec. Gew. bei 0° = 0,8957, bei 15,5° = 0,882. Der Siedepunkt wurde mit 150—200 C.C. Substanz ermittelt der vorher so lange über Natrium rectificirt war, bis letzteres keine Einwirkung mehr übte. Während des Siedens befand

sich ein Stück Natrium in der Retorte, und durch deren Tubulus reichte das Thermometer in die Flüssigkeit bis beinahe auf den Boden der Retorte*). Ein zweites Thermometer war mit seiner Kugel auf ungefähr dem 35. Grad der Scale des in der Retorte befindlichen festgebunden (im Mittelpunkt des Korks lag — 5° der Scale) und beide waren vom Kork aufwärts mit einem dicht schliessenden Papierschirm umgeben. Der Retortenhals, ein wenig aufwärts gestellt, wurde so lange gekühlt, bis das Sieden eine beträchtliche Zeit gedauert hatte und die Quecksilbersäule des Thermometers nicht mehr stieg. Dann senkte man den Hals in einen Liebig'schen Kühler und fuhr fort zu erhitzen, bis beinahe die ganze Flüssigkeit übergegangen war. Diess dauerte etwa 70 Minuten, während welcher Zeit das Thermometer sich nur um 0,6° erhob; 50 Minuten lang, stieg es nur um 0,2°. Die Zahlen sind:

		Temperatur des äusseren Thermom.	
Anfang des Siedens	79,0°		
nach 5 Minuten	79,2°	22°	Barometerhöhe
nach weiteren 15 „	79,4°	24°	war 761,9, auf
„ „ 12 „	79,5°	25°	0° reducirt.
„ „ 20 „	79,6°	26°	
„ „ 18 „	79,6°	26°	

Mit Zugrundlegung von 79,4° berechnet sich bei Berücksichtigung der äussern Thermometerangaben, und des Luftdruckes der corrigirte Siedepunkt zu 80,1°.

Die Analyse ergab 92,15 p.C. C. 7,99 p.C. H = $C_{12}H_6$. Die Dampfdichte betrug 2,688 (berechnet 2,698).

Toluol. Spec. Gew. 0,8824 bei 0°, 0,862 bei + 15°.

Der Siedepunkt, auf analoge Weise wie beim Benzol ermittelt, ergab sich corrigirt zu 110,3°. Die Angaben Church's dass das mit Natrium destillirte Toluol von seinem Siedepunkt 108—109° herabsinke auf 103°—104°, konnte der Verf. nicht bestätigen.

Die Analyse ergab 91,20 p.C. C. 8,97 p.C. H = $C_{14}H_8$. Dampfdichte = 3,2196 (berechnet 3,1822).

---

*) Wir enthalten uns der Kritik über die Methode, bis der Vf. seine Abhandlung über den Einfluss von C_2H_2 in den Siedepunkten homologer Reihen etc. veröffentlicht *haben* wird. D. Red.

Xylol. (Das Cumol Mansfield's und Ritthausen's). Spec. Gew. bei $0^0 = 0{,}878$, bei $+ 15{,}5^0 = 0{,}866$. Corrigirter Siedepunkt 139,8°. Zusammensetzung 90,29 p.C. C; 9,87 p.C. H = $C_{16}H_{10}$. Dampfdichte 3,7517 (berechnet 3,6665).

Obwohl das von Cahours in den Oelen des Holzgeists entdeckte Xylol von viel niedrigerem Siedepunkt angegeben wird, so hat sich doch der Verf. überzeugt, dass das in reinem Zustande aus den leichten Oelen des Holztheers abgeschiedene Xylol im Siedepunkt mit dem vorstehend vermerkten des Steinkohlenöls übereinstimmt.

Isocumol (Mansfield's Cymol). Spec. Gew. bei $0^0 = 0{,}864$, bei $+ 15^0 = 0{,}853$. Corrigirter Siedepunkt 169,8°. Zusammensetzung 89,31 p.C. C; 10,84 p.C. H = $C_{18}H_{12}$. Dampfdichte 4,3019 (berechnet 4,151). Man hat diesem Glied die Formel $C_{20}H_{14}$ zugetheilt, aber damit stimmt die Dampfdichtebestimmung wenig überein, denn es hätte sonst die Zahl 4,645 erhalten oder überschritten werden müssen, wie es gewöhnlich bei derartigen Bestimmungen der Fall ist.

Die Kohlenwasserstoffe aus dem Kümmelöl und der Cuminsäure.

Das zu den Versuchen dienende Kümmelöl stammte aus der Handlung von Ed. Büttner in Leipzig und hatte alle Eigenschaften des reinen Oels, wie sie Gerhardt und Cahours beschrieben haben. Es lieferte bei dem verbesserten Fractionirungsverfahren ausser Cymol und Cuminol noch ein dem Terpentinöl ähnliches Product von 155° Siedepunkt, dessen Anwesenheit wahrscheinlich das Cymol Gerhardt's und Cahours' bei der niedrigen Temperatur von 165° sieden machte, und von diesen Chemikern wegen seiner geringen Menge nicht entdeckt werden konnte, da sie kein so zutreffendes Fractionirungsverfahren besassen.

1. *Ein dem Terpentinöl ähnlicher Kohlenwasserstoff* von 0,8772 spec. Gew. bei 0° und 0,8657 bei 15°. Corrigirter Siedepunkt 155,8°. Dampfdichte 4,7281 (berechnet 4,7028). Zusammensetzung 87,73 p.C. C; 11,94 p.C. H = $C_{20}H_{16}$.

Die Dampfdichte dieses Körpers könnte zwar auch für $C_{20}H_{14}$ (berechnet 4,635) gelten, wiewohl sie besser mit der

obigen Formel übereinstimmt, und da ausserdem die Analyse ebenfalls besser zu $C_{20}H_{16}$ passt, so behält der Verf. diese Formel bei.

2. *Cumol*, welches zuerst Gerhardt und Cahours durch Destillation krystallisirter Cuminsäure mit Baryt und darnach Abel ebenso aber mit Kalk darstellten, hatte in letzterem Fall einen um 4° niedrigeren Siedepunkt. Der Verf. benutzte ebenfalls Kalk, und kam zu denselben Resultaten wie Gerhardt und Cahours über die Zusammensetzung dieses Stoffs, jedoch in starker Abweichung der Zahlen. Auch beobachtete er einige neue Thatsachen. Die Reaction zwischen Cuminsäure und Kalk ist nicht so einfach wie die französischen Chemiker sie formuliren; denn das Destillat zerfällt bei der Fractionirung in zwei Theile, einen von 151,1° und einen andern von 170° Siedepunkt. Letzterer ist nur in sehr geringer Menge vorhanden und wahrscheinlich Cymol, jedenfalls aber ist seine Entstehung ein Beleg dafür, dass die Zersetzung der Cuminsäure nicht so einfach verläuft. Daher bestand Gerhardt's und Cahours' Product auch nicht blos aus Cumol und daraus erklären sich die abweichenden Angaben in Bezug auf Siedepunkt und Dampfdichte.

Das vom Verf. dargestellte reine Cumol hatte bei 0° ein spec. Gew. = 0,8792, und bei + 15° = 0,8675. Der Siedepunkt schwankte zwischen 148,4° und 151,6°, corrigirt ist er aus dem Mittel zu 151,1° anzunehmen, Die Analyse ergab 90,35 p.C. C und 10,18 p.C. H = $C_{18}H_{12}$. Dampfdichte 4,2003 (berechnet 4,151). Dieser Kohlenwasserstoff ist isomer mit dem Isocumol aus dem Kohlentheer und gehört zu einer anderen Reihe was auch die Verschiedenheit der chemischen Eigenschaften bestätigt.

3. *Cymol* trennte der Verf. mittelst seines verbesserten Verfahrens vom Cuminol durch fractionirte Destillation, aber auch durch Behandlung mit Schwefelsäure. Das durch Fractionirung erhaltene hatte bei 0° ein spec. Gew. = 0,8697, nach Behandlung mit Schwefelsäure 0,8724; ersteres bei + 14° = 0,8592. Corrigirter Siedepunkt 179,5° vor wie nach Behandlung mit Schwefelsäure, obwohl die letztere eine augenscheinliche Einwirkung bemerken liess.

Zusammensetzung	vor der Behandlung mit Schwefelsäure	nach	
C	89,25	89,46	$= C_{20} H_{14}$
H	10,71	10,68	

Dampfdichte vor Behandlung mit Schwefelsäure 4,742, nach 4,7536 (berechnet 4,6351).

Der von Mansfield im Kohlentheeröl gefundene Kohlenwasserstoff von über 170° Siedepunkt, den er Cymol nannte, unterscheidet sich vom wirklichen Cymol durch einen Mindergehalt von $C_2 H_2$ und gehört zu einer andern Reihe.

VI.

Notizen.

1) Ueber die Entstehung der Unterschwefelsäure.

Von

Dr. B. Rathke.

Bd. 92, S. 141 dieses Journals wurde in einer vorläufigen Notiz über eine neue Bildungsweise der Unterschwefelsäure berichtet, welche aufzuklären mir inzwischen gelungen ist. Es spaltet sich nämlich das von mir dargestellte selentrithionsaure Kali $KaO, S_2 Se O_5$, (s. dieses Journ. 95, 1) bei freiwilligen Zersetzungen, so bei dem Versuch, das reine Salz aus kaltem Wasser umzukrystallisiren, zum Theil in Selen und unterschwefelsaures Kali, während ein anderer, meistens der grössere Theil, in Selen, schwefelsaures Kali und schweflige Säure zerfällt. Doch hängt die Bildung des unterschwefelsauren Kali's von zufälligen Umständen ab (wahrscheinlich z. B. von der Temperatur), denn während es häufig in grosser Menge auftrat, wurde zuweilen nichts davon erhalten. Wenn die Lösung des selentrithionsauren Kali's unter der Glocke über Schwefelsäure concentrirt wurde, so dass die bei der Zersetzung sich bildende schweflige Säure nicht frei entweichen konnte, so wurde nur schwefelsaures Kali erhalten.

---

2) Bestimmung des Indigblaus im Indigo.

Die bis jetzt üblichen Methoden zur Ermittelung des Indigotins (Indigblaus) im Indigo, welche entweder in der

Reduction mittelst Eisenvitriol resp. Traubenzucker oder in der Titrirung mittelst Chamäleon, zweifach chromsaurem oder chlorsaurem Kali bestehen, hat Cl. Ullgren wiederholt geprüft und ist in gleicher Weise wie Erdmann (s. dies. Journ. 92, 486) zu der Ueberzeugung von ihrer Unzuverlässigkeit gelangt (Oefvers. af Akad. Förh. **21**, 1864, p. 349).

In Bezug auf die Reductionsmethoden gewann der Verf. das Resultat, dass sie durchschnittlich den Gehalt des Indigblaus um 13 p.C. zu gering angeben, gleichgültig ob man Eisenvitriol oder Traubenzucker als Reducens anwendet und ob viel oder wenig Aetznatron genommen wird; aber sie liefern unter sich übereinstimmende Resultate und können demnach technisch sehr wohl angewendet werden, um zu ermitteln, wie viel blauen Farbstoff der Indigo in der Küpe geben wird, da ja das Verfahren in der Färberei mit dem der Probe identisch ist. Nur ist zu bemerken, dass, wenn man statt Aetznatron Kalkhydrat anwendet, ein um 5—9 p.C. niedrigerer Gehalt herauskommt.

Statt der bisherigen Titrirmethoden, die auf Oxydation in saurer Lösung beruhen, hat nun der Verf. eine andere geprüft, die ziemlich übereinstimmende Ergebnisse liefert und den Gehalt des Indigotins um 2,4 p.C. höher als die Reductionsmethoden angiebt. Es beruht diese Methode auf der Anwendung des Kaliumeisencyanids in alkalischer Lösung und setzt voraus, dass dadurch das Indigblau in Isatin übergehe, also 2 At. Sauerstoff aufnehme: $C_{16}H_5NO_2 + (3\,KCy + Fe_2Cy_3)_2 + \dot{K}_2 = C_{16}H_5NO_4 + 4\,(2\,KCy + FeCy)$.

Die Anwendung ist folgende: man löst Indigo in nicht zu grosser Menge (etwa dem 8fachen Gewicht) Schwefelsäure bei etwa 50° höchstens und zwar muss die Schwefelsäure nicht stark rauchend sein. Dann verdünnt man diese Lösung sehr stark, so dass etwa im Liter 10 Milligrm. Indigotin gelöst sind, vermischt sie mit einer kalt gesättigten Lösung reiner Soda bis zur alkalischen Reaction nnd titrirt mit einer ebenfalls sehr verdünnten Kaliumeisencyanidlösung (2,5115 Grm. im Liter) aus. Die Operation ist beendet, wenn die Flüssigkeit den kleinsten blauen Farbenton verloren hat. Man titrire langsam in einer Porcellanschale unter fleissigem Umrühren

1 Grm. reines Indigblau wurde in 10 Grm. Schwefelsäure gelöst und zu 1 Liter verdünnt, davon erforderten je 10 C.C., mit 1 Liter Wasser und 20 C.C. der Sodalösung gemischt, bei 18° je 34,5, 35, 35,5, 35 C.C., im Mittel 35 C.C. Kaliumeisencyanidlösung.

1 Grm. bengalischer Indigo, der in der Reductionsprobe 62 p.C. Indigblau gegeben hatte, gab mit der Titrirprobe 64,4 p.C.

---

3) Eine Reaction des Leims.

Wenn nach C. Lea (Sillim. Amer. Journ. [2] **40**, No. 118, p. 81) ein Stück Leim in eine saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gelegt wird, so färbt es sich allmählich roth und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu einer schön rothen Flüssigkeit, die beim Kochen ein wenig dunkler wird, durch Zusatz von chlorsaurem Kali sich aber entfärbt. Die rothe Färbung scheint eine gewisse Zeit zu ihrer Bildung zu erfordern, die nicht durch Hitze ersetzt werden kann.

Kocht man ein Stück Leim in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so löst es sich mit gelber Farbe.

Leider ist die beschriebene Reaction nicht sehr empfindlich und nur auffallend, wenn ziemlich concentrirte Leimlösung angewendet wird, bei $^1/_2$ p.C. Gehalt an Leim in dem Flüssigkeitsgemisch hat sie schon ihre Grenze erreicht. Solch eine Lösung nimmt nach 24 Stunden eine hellrothe Farbe an.

Die Metagelatine (flüssiger Leim), bereitet durch Aufquellen des Leims in gesättigter Oxalsäurelösung, mässiges Erwärmen bis zur Lösung auch nach dem Erkalten und Absättigen mit kohlensaurem Kalk, giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd noch entscheidender die obengenannte Reaction.

Die Metagelatine hält sich Monate lang in verkorkten Gefässen, selbst in warmen Zimmern, ohne zu faulen, sie bleibt flüssig wie Wasser, völlig neutral und geschmacklos.

---

4) Brom- und Jod-Hippursäure.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften dieser beiden Säuren theilt Dr. J. Meier folgendes mit (Sill. Am. Journ. [2]. **29**, No. 116, p. 209).

Bromhippursäure. Man trägt in eine siedende alkoholische Lösung von Hippursäure Brom ein, kocht einige Minuten, setzt Wasser zu und dampft im Wasserbad auf das halbe Volum ein. Die farblos gewordene Lösung setzt erkaltend einen weissen krystallinischen Niederschlag mikroskopischer Nadeln ab. Diese lösen sich schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, aber leicht in jedem derselben beim Kochen. Feucht werden sie nach kurzer Zeit braun und zersetzen sich. Mit Kalk erhitzt geben sie Geruch nach Benzonitril, röthlich gefärbte Benzoësäure und ein violettes Oel. Sie bestehen aus $C_{18}H_8BrNO_6$. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer und wird nicht durch Kalk-, Baryt- oder Kupfersalze gefällt. Das Kali- und Natronsalz krystallisirt nicht, das Kalksalz $C_{18}H_7CaBrNO_6$ bildet weisse in kaltem Wasser schwer, im heissem leicht lösliche Nadeln, die sich bei 100° nicht zersetzen.

Jodhippursäure. Sie bildet sich auf analoge Weise wie die vorige und hat ganz ähnliche Eigenschaften. Die weissen geruchlosen Nadeln, welche bei 90° C. gelb werden, haben die Zusammensetzung, $C_{18}H_8JNO_6$. Alle ihre Salze mit Ausnahme des Silbersalzes sind in Wasser löslich.

---

5) Syhedrit, ein neues Mineral.

Dieses im Trapp von Thore-Gat in den Syhedree-Gebirgen (Bombay) vorkommende Mineral beschreibt C. U. Shepard folgendermassen: (Sill. Amer. Journ. [2] **40**, No. 118, p. 110).

Derb, irregulär blättrig in sehr gewundenen Individuen. Lauchgrün wie der reinste indische Heliotrop. Nur an den Ecken durchscheinend. Glasglanz. Härte = 3,5. Spec. Gew. = 2,321 Spaltbar sehr deutlich nach einer Richtung. Spröde. Verliert an der Luft seinen Glanz und Spaltbarkeit, wird blassgrün und riecht befeuchtet erdig.

Vor dem Löthrohr schwillt es etwas auf und schmilzt leicht zu einem graulichperlweissen Email. Mit Borax schwache Eisenreaction. Das apfelgrüne Pulver des Minerals wird nur langsam durch kochende Salzsäure angegriffen und die erkaltende Flüssigkeit *gelatinirt* nicht.

W. S. Tyler hat eine quantitative Analyse mit folgendem Ergebniss veranstaltet

				Mittel	Sauerstoff	
Thonerde	15,06	—	—	15,06	7,03	
Eisenoxydul	2,71	—	—	2,71	0,6	
Kalkerde	7,23	5,67	—	6,45	1,84	3,42
Magnesia	—	2,46	—	2,46	0,98	
Wasser	—	16 38	16,42	16,40	14,60	
Kieselsäure	—	(aus dem Verlust)	—	56,92	30,36	

Daraus ist die einfachste Formel $3\dot{R}\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i^3 + 12\dot{H}$, wenn nämlich alles Eisen als Oxydul angenommen wird, wofür die grüne Farbe bei Abwesenheit anderer grünfärbender Metalloxyde spricht. Die Rechnung verlangt für die Formel

$\ddot{S}i$	58,05
$\ddot{A}l$	14,73
$\dot{F}e$	2,81
$\dot{C}a$	6,71
$\dot{M}g$	2,34
$\dot{H}$	15,47

Nimmt man aber das Eisen als Oxyd an, so stehen $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{S} : \dot{H}$ in dem Sauerstoffverhältniss 1 : 3 : 11 : 5. Diess würde sich dem Stilbit nähern, dagegen spricht jedoch die Unlöslichkeit (?) des Minerals in Säuren.

Eine genaue Feststellung, ob das Eisen als Oxydul oder Oxyd da sei, ist Tyler nicht gelungen, da sich das Mineral in concentrirter Schwefelsäure nicht löste.

---

6) Kondroarsenit, ein neues Mineral.

Mit diesem Namen hat L. S. Igelström ein wasserhaltiges arsensaures Manganoxydul belegt, welches auf Pajsbergs Eisen- und Mangangrube in Wermland vorkommt. (Oefvers. af Akad. Förh. 22, 1865 p. 3.)

Das Mineral sitzt in kleinen gelben oder rothgelben durchscheinenden Körnern in einem Schwerspath, der Adern in dem Hausmannit-Braunstein-Erz bildet. Der gewählte Name soll an den Chondrodit erinnern, mit welchem das Mineral grosse äussere Aehnlichkeit sowohl in der Art des Vorkommens, wie in Farbe und Durchsichtigkeitsgrad besitzt, ansserdem enthält es Arsensäure. [In den mineralogischen Lehrbüchern ist unter dem Namen Chondrodit nur

die Verbindung eines Fluorürs mit einem Silicat bekannt, kein Arseniat. D. R.]

Deutliche Krystalle scheint es nicht zu bilden. Die Körner sind zerreiblich, von harzartigem Bruch und ungefähr von der Härte des Kalkspaths. Löthrohrverhalten: auf Kohle leicht schmelzbar zu einer schwarzen unmagnetischen Kugel, im Reductionsfeuer starker Arsengeruch; kein Beschlag; im Kolben decrepitirend, sich schwärzend und ein neutrales Wasser abgebend; mit Borax nur Manganreaction.

Gegen Säuren verhält es sich so: leicht und klar löslich in verdünnter Salz- und Salpetersäure. Beim Uebersättigen mit Ammoniak giebt die Lösung einen weissen körnig flockig Niederschlag, der beim Filtriren braunroth wird; das Filtrat einen fleischrothen durch Schwefelammon. Ausserdem finden sich kleine Mengen Kalk- und Talkerde vor, dagegen nichts von Kupfer, Schwefel, Chlor, Phosphorsäure, Blei, Antimon und Eisen.

Die Analyse ergab als Zusammensetzung in 100 Th:

$\ddot{As}$	33,50	mit	11,60	Sauerstoff	Formel $2(\dot{Mn}_5\ddot{As}) + 5\dot{H}$.
$\dot{Mn}$	51,59	„	11,66	„	
$\dot{Ca}$	4,86				
$\dot{Mg}$	2,05				
$\dot{H}$	7,00	„	6,21		
$\ddot{C}$	Spur				

Der Kalk- und Magnesiagehalt ist als Bitterspath ein Gemengtheil des Schwerspaths, und hängt auch dem Kondroarsenit an, so dass man letzteren nicht völlig davon befreien kann.

In seiner chemischen Zusammensetzung steht der Kondroarsenit am nächsten dem Zippe'schen Cornvallit $\dot{Cu}_5\ddot{As} + 5\dot{H}$, unterscheidet sich von diesem aber durch den geringern Wassergehalt und seine Freiheit von Phosphorsäure.

Die Analyse wurde so bewerkstelligt: theils schied man die Basis von der Arsensäure durch Schwefelammon, theils bestimmte man die Arsensäure in weinsaurer Lösung als Ammoniak-Magnesia-Salz. Der Wassergehalt ergab sich durch Glühen zu 4,25 p.C. und wenn der hierbei vom Manganoxydul aufgenommene Sauerstoff in Rechnung gezogen wurde, zu 7 p.C.

7) Krystallisirter Diopsid als Hohofenproduct.

Dieses schon von v. Kobell und Hausmann als Hohofenproduct beobachtete Mineral ist jüngst auch bei der Reparatur eines amerikanischen Hohofens bei Philippsburg, New-Jersey, gefunden worden. G. J. Brush theilt darüber folgendes mit (Sill. Am. Journ. [2] **39**, No. 116 p. 132.)

Es sass eine Gruppe farbloser bis grauweisser Krystalle auf einer grauen glasigen Masse derselben Substanz, die mit Bruchstücken von Anthracit, Graphit und metallischem Eisen untermischt war. Einige der isolirten Krystalle waren farblos, durchsichtig, bis über $^1/_2$ Zoll lang, und von $^1/_{16}$ Zoll Durchmesser und hatten die Gestalt rhombischer Prismen mit einem spitzen Winkel von 86° 59′ (Mittel aus 4 Messungen). Die stumpfen Winkel der Prismen waren durch eine Fläche ersetzt, fast von derselben Grösse wie die Prismenflächen, die Zuschärfungen gegen das Ende waren mikroskopisch und nicht messbar. Glanz: glasig, Härte etwa 5,5. Spec. Gew. 3,16. Vor dem Löthrohr unter Aufschwellen zu einem farblosen Glase schmelzbar mit Natronreaction. Durch Salzsäure theilweis angreifbar unter Schwefelwasserstoffgeruch.

Die Analyse führte P. Collier aus, indem er mit Soda und etwas Salpeter aufschloss und die Alkalien nach Smith's Methode bestimmte. Das Resultat war im Mittel aus 3 Analysen

		Sauerstoff		
Kieselerde	49,91	26,61	28,95	entsprechend $\dot{R}_3 (\ddot{A}l\ddot{S}i)_4$.
Thonerde	5,01	2,34		
Kalk	23,63	6,75	14 57	
Magnesia	17,33	6,93		
Eisenoxydul	0,40	0,09		
Kali	1,42	0,24		
Natron	2,16	0,56		
Calcium	0,31			
Schwefel	0,25			
Manganoxydul	Spur			

8) Gegen Herrn Dr. Hoffmann's Mittheilungen über das Kreosot.

Von

Dr. v. Gorup-Besanez.

Vor nun 13 Jahren habe ich mich in zwei in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. **86**, S. 223; Bd. **96**, S. 39) veröffentlichten Abhandlungen auf Grund mehrjähriger Erfahrungen und eingehender vergleichender Studien dahin ausgesprochen, dass zwar das meiste in den Handel kommende *Kreosot* nichts weiter sei, wie unreine Phenylsäure, das aber gleichwohl das echte nach den Angaben von Reichenbach bereitete *Buchenholztheer-Kreosot*, wie selbes durch Batka in Prag *aus den gräfl. Salm'schen Werken in Blansko* (Mähren) und aus *Dobriss in Böhmen* bezogen werden könne, ein von Phenylsäure grundverschiedener Körper sei.

Einige Jahre später bestätigte Hlasiwetz (Ann. d. Ch. u. Ph., Bd. **102**, S. 172; **106**, 339), welcher sein Material derselben Bezugsquelle entnahm und selbe auch namentlich anführte, nicht nur allein die Eigenthümlichkeit dieses Kreosots, sondern förderte unsere Kenntniss dieses Körpers durch die Darstellung neuer interessanter Verbindungen desselben und weitere vergleichende Studien auf das Wesentlichste. Damit durfte man wohl die Frage, ob ein Kreoset existire, welches nicht Phenylsäure ist, als erledigt betrachten.

Nun hat aber, wie ich aus dem Journ. f. prakt. Chemie Bd. **94**, S. 225 ersehe, Herr Dr. A. E. Hoffmann es unternommen, den Beweis zu liefern, dass das von mir untersuchte Kreosot nichts weiter wie unreine Phenylsäure gewesen sei und er kommt dann folgerichtig zu dem Schlusse, dass Kreosot sammt seinen Derivaten aus der Wissenschaft gestrichen werden müsse.

Wenn diese Versuche etwas beweisen sollten, so würde Herr Dr. A. E. Hoffmann sich vor Allem von der Identität seines Materials mit dem meinigen versichern, zum Mindesten ein aus derselben Quelle bezogenes haben untersuchen müssen.

Herr Dr. A. E. Hoffmann hat aber Handelsproducte untersucht, welche ihm von den Firmen Gehe, Trommsdorff, Lampe und Klaus in Nürnberg geliefert wurden, „da er

nicht vermuthen konnte, dass genannte Häuser ihm kein echtes Buchenholztheer-Kreosot gegeben hätten, da selbige ihm für seine Reinheit garantirten". Auf dem soliden Ankergrunde dieser „Vermuthung" stehend, glaubt sich nun Herr Dr. A. E. Hoffmann berechtigt, meine Untersuchungsresultate in Frage stellen und unter Zuhülfenahme ganz willkürlicher Unterstellungen an selben eine wohlfeile Kritik üben zu dürfen.

Herr Dr. A. E. Hoffmann hätte ohne Schwierigkeit in Erfahrung bringen können, dass die obengenannten Firmen ihm beim besten Willen kein echtes Buchenholztheer-Kreosot liefern konnten, weil dasselbe schon zur Zeit *meiner* Untersuchungen, wie ich mich zur Genüge überzeugen konnte, aus dem deutschen Handel gänzlich verschwunden war.

Herr Dr. A. E. Hoffmann hätte sich dadurch viele Mühe ersparen können und wäre nicht in die Lage gekommen, zu beweisen, was man schon längst wusste, dass nämlich Phenylsäure unter dem Namen Kreosot verkauft wird.

Herr Dr. A. E. Hoffmann hat die schönen Arbeiten von Hlasiwetz über Buchenholztheer-Kreosot mit keiner Sylbe erwähnt, sie demnach wahrscheinlich nicht gekannt.

Wenn ich mich überhaupt entschliesse, von der Arbeit des Herrn Dr. A. E. Hoffmann Notiz zu nehmen, so geschieht es nur um desswillen, weil mein Schweigen vor zahlreichen Fachgenossen, die der Sachlage ferne stehen, in einem mir ungünstigen Sinne missdeutet werden könnte.

Erlangen, 23. Januar 1866.

Dr. E. v. Gorup-Besanez.

VII.

Reductionsproducte des Isatins.

Von

C. A. Knop.

In einer früheren Notiz*) habe ich eines neuen Körpers, der Hydrindinsäure, sowie der Veranlassung und Idee nachfolgender Arbeit Erwähnung gethan: durch die Einwirkung energisch reducirender Agentien auf das dem Indigo nahestehende Isatin zu versuchen, sowohl der Natur der durch Erdmann und Laurent bekannten, in ihren Beziehungen zu einander aber noch nicht aufgeklärten Reductionsproducte, dem Isatyd, Indin, Hydrindin, Flavindin, — wie der Constitution des Indigo selbst näher zu treten. Speciellere Mittheilungen über die Hydrindinsäure zu machen und neu erhaltene weitere Resultate anzuführen, ist der Zweck dieser Abhandlung.

Erdmann und Laurent erhielten das Isatyd, Indin, Hydrindin, Flavindin durch Behandeln des Isatins mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, weingeistigem Kali; ich bediente mich zu meinen Versuchen des Natriums in alkalischer und saurer Lösung und der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Isatin. Die dadurch erzielten Resultate sind:

A. Mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung

Hydrindinsäure**)

$$C_8H_7NO_2.$$

Isatin, aus Indigo mit Salpetersäure bereitet und aus Alkohol krystallisirt, wird in Wasser suspendirt und Natrium-

*) Zeitschrift für Chemie von Beilstein und Fittig, 1865, S. 273.

**) Diese Hydrindinsäure steht in keiner Beziehung zu dem Hydrindin und der Hydrindinsäure Laurent's. In seinen Arbeiten von 1841, dies. Journ., Bd. 25, S. 430 gab Laurent dem Hydrindin die Formel $C_{32}H_{26}N_4O_5$ und der Hydrindinsäure die von $C_{32}H_{30}N_4O_7$ in der Voraussetzung, dass sich letztere nach Analogie der Isatinsäure durch Aufnahme von Wasser aus dem Hydrindin bilde. In den Arbeiten von 1849, dies. Journ. Bd. 47, S. 159, giebt Laurent dem Hydrindin die Formel $C_{32}H_{22}N_4O_5$ ohne einer Hydrindinsäure zu erwähnen. Dieses Hydrindin würde durch Aufnahme von $3H_2O$ mit meiner Hydrindinsäure zusammenfallen.

amalgam nach und nach in Stücken zugesetzt. Das Isatin löst sich in der unter Wasserstoffentwickelung sich bildenden Natronlauge zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit, die mit der Zeit hellbraun, dann gelblich wird. Jede Erwärmung, ebenso zu grosse Verdünnung der Flüssigkeit, ist zu vermeiden; das Natrium wirkt in concentrirter Lauge am besten. Es ist zweckmässig, die Operation in einem starkwandigen Präparatenglase mit weiter Oeffnung vorzunehmen, da das Natriumamalgam sowohl durch Schwere wie durch Ritzen des Glases bei häufigem Umschütteln sehr leicht dünnwandige Gefässe gefährdet. Passende Arbeitsmenge sind 50 Grm. Isatin, welche aufnehmen müssen 0,68 Grm. Wasserstoff gleich 15,64 Grm. Natrium. Man bedarf aber das vier- bis fünffache dieser Menge Natrium, welches zu 5 p.C. im Amalgam enthalten ist.

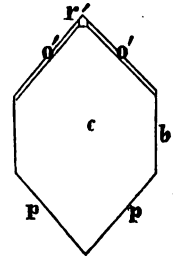
Die Operation gilt für beendet, wenn aus einer herausgenommenen Probe durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure kein Isatin mehr gefällt wird. Lässt man einige Tage stehen, so scheidet sich das Natronsalz der neuen Säure in warzenförmigen Krusten aus. Dieselben werden durch ein leinenes Colirtuch von der überschüssigen Lauge getrennt, ein wenig abgespült, in zehn Theilen destillirten Wassers gelöst und, sollte die Lösung alkalisch reagiren, mit verdünnter Salzsäure neutralisirt. War die Reductionsflüssigkeit gleich im Anfange sehr verdünnt, so scheidet sich kein hydrindinsaures Natron aus. Man muss alsdann die ganze Flüssigkeit filtriren und mit Salzsäure unter Abkühlung neutralisiren. Essigsäure anzuwenden ist nicht zweckmässig; die essigsauren Salze verhindern die leichte Fällung der hydrindinsauren.

Aus diesen Lösungen, welche aus hydrindinsaurem Natron und Chlornatrium bestehen, stellt man das Barytsalz durch Fällen mit einer gesättigten Chlorbaryumlösung dar, um durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure die Hydrindinsäure zu gewinnen. Das Barytsalz fällt aus concentrirten Lösungen als gelblichweisse Schüppchen und bei heftigem Rühren der Flüssigkeit und Kratzen der Gefässwände oft als Krystallmehl plötzlich zu Boden; aus verdünnteren Lösungen schiesst es in ausgebildeten Würfeln an. Durch Auswaschen vom Chlornatrium und Chlorbaryum befreit, wird es mit destillirtem

Wasser zum Brei angerieben und mit der nöthigen Menge Schwefelsäure in einem verschlossenen Kolben einige Tage digerirt. Ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure ist zur vollständigen Zersetzung und klaren Filtration der Flüssigkeit nöthig; ein zu viel derselben wird mit Barytwasser entfernt. In möglichst concentrirter Lösung unter Abschluss der Luft die Säure zu erhalten, ist Hauptzweck. Ist man von der Zersetzung des Salzes überzeugt, was leicht durch die Beschaffenheit des Bodensatzes zu controliren, so filtrirt man die Lösung schnell ab und bringt sie unter den Exsiccator der Luftpumpe. Für geringe Mengen und sehr concentrirte Lösungen reicht derselbe aus; grössere Quantitäten können nur im Vacuumapparate behandelt werden.

Die Säure krystallisirt in nadelförmigen, in Gruppen zusammenhängenden Krystallen, bei mässiger Concentration der Lauge aber und Ruhe in ziemlich grossen gelblichen durchsichtigen rhombischen Prismen. Herr Prof. Rammelsberg hat die Güte gehabt, die Krystalle letzterer Form zu bestimmen.

„Die gelblichen durchsichtigen Krystalle erscheinen als rhombische Prismen *p* mit Winkeln von 78° 40′ und 101° 20′, von denen die stumpfen durch die Fläche *b* grade abgestumpft ist, die mit *p* 129° 20′ macht, und durch deren Vorherrschen die Krystalle oft tafelartig sind. Blos diese Flächen sind glänzend und zu Messungen geeignet.



Die Endigung bildet eine matte oft vertiefte schiefe Endfläche *c*, welche gegen beide *p* gleich geneigt zu sein scheint, etwa unter 117° (*c* 63°), während der Winkel *b c* wahrscheinlich = 90° ist. Die scharfen Kanten *p c* sind ganz schmal durch *o′* und die hintere (spitze) Ecke *p p c* durch eine kleine Fläche *r′* abgestumpft, wobei

$$o' : p = 150 - 154^0$$
$$c : r \text{ nahe} = 90^0 \text{ ist.}$$

Diese letzteren Flächen lassen keine genauen Messungen zu. Die Krystalle scheinen demnach 2 und 1 gliedrig zu sein, und würden $a : b = 1{,}012 : 1$ sein.“

Die Hydrindinsäure, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wird in blendend weissen, durchsichtigen Krystallen erhalten. Dieselben sind an der Luft beständig, in 12 Theilen kalten, 6 Theilen kochenden Wassers, 15 Theilen kalten und 10 Theilen kochenden absoluten Alkohols, sowie in einem Gemische von Alkohol und Aether löslich. Bis 130° C. lassen sie sich unverändert erhitzen; über diese Temperatur hinaus beginnt allmähliche Zersetzung; bei 150° C. war jedoch noch kein Wasser fortgegangen. Bei 180° C. schmelzen sie zu einer violetten Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlenförmig erstarrt, zwar sehr schwer, aber noch vollständig in Wasser löslich ist. Bei 195° C. setzen sich im Röhrchen Anilintröpfchen an und das Ganze ist zu einer rosarothen amorphen Masse umgewandelt. Auf Platinblech erhitzt, verbrennen sie mit russender Flamme unter Geruch nach Anilin.

Die Hydrindinsäure und ihre Salze verbrennen sehr schwer; die Kohlenwasserstoffbestimmungen sind mit chromsaurem Blei und Sauerstoffgas ausgeführt; die Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk und Glühen des Platinsalmiaks.

Nach den folgenden Analysen erhält sie die Formel $C_8H_7NO_2$, welche einem Isatin entspricht, das 2 Wasserstoff aufgenommen

$$\underbrace{C_8H_5NO_2}_{\text{Isatin}} + 2H = \underbrace{C_8H_7NO_2}_{\text{Hydrindinsäure.}}$$

1) 0,2310 Grm. Sbst. gaben 0,5460 CO_2 und 0,1065 H_2O.
2) 0,1870 Grm. Sbst. gaben 0,4410 CO_2 und 0,0812 H_2O.
3) 0,4095 Grm. Sbst. gaben 0,9672 CO_2 und 0,1776 H_2O.
4) 0,2377 Grm. Sbst. gaben 0,0155 Pt = 0,0219 N.

		Berechnet	Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
8 C =	96	64,43	64,44	64,43	64,41	—
7 H =	7	4,71	5,07	4,82	4,81	—
N =	14	9,39	—	—	—	9,23
2 O =	32	21,47	—	—	—	—
	149	100,00				

Die wässerige Lösung der Säure, anfangs klar und von hellgelber Farbe, oxydirt sich sehr bald bei Luftzutritt an ihrer Oberfläche zu einer rosarothen, immer dunkler werdenden Flüssigkeit; beim Erhitzen ist dieselbe sehr bald in der

ganzen Masse tief roth gefärbt und nach dem Abdampfen findet man als Rückstand in wechselnden Mengen Isatin und Indin. Ueberlässt man eine wässerige Lösung sich selbst, so geht die Oxydation langsamer von Statten und der Rückstand besteht aus einem schmutzig dunkelgelben Pulver, das in Kalihydrat sich löst und durch Salzsäure wieder gefällt wird, in welchem sich aber weder Isatyd, noch Isatin oder Indin nachweisen lässt.

Hydrindinsäure löst sich in Salzsäure, geht mit derselben eine Verbindung von genau 1 Molek. Hydrindinsäure auf 1 Molek. Salzsäure ein und krystallisirt in grossen warzenförmigen Krusten. Die Lösungen lassen sich im Wasserbade bis zu einem Syrup eindampfen, der beim Erkalten zu Krystallen vollständig erstarrt, ohne sich zu oxydiren.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Hydrindinsäure ebenfalls und färbt sich damit violett; auf Zusatz von Wasser fallen weisse Flocken einer Verbindung von 1 Molek. Hydrindinsäure und 1 Molek. Schwefelsäure plus Wasser, die sich an der Luft violett färben und zu einer strahlig krystallinischen Masse eintrocknen.

Wirft man einen Krystall Hydrindinsäure in Salpetersäure von 1,20, so tritt bei gelindem Erwärmen eine sehr heftige Reaction ein; auf Zusatz von Wasser scheiden sich röthliche Oeltröpfchen ab, die nach Nitrobenzol, Bittermandelöl riechen. Sehr charakteristisch tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit hydrindinsaurem Natron zur Darstellung von hydrindinsaurem Silber zersetzt, den Niederschlag mit Alkohol auswäscht und allmählich auf 60°C, erhitzt. Man findet dann in einer zähen Masse das Silber reducirt und auf der Oberfläche Tropfen von Bittermandelöl, die man durch etwas Alkohol herausnehmen und auf einem Uhrgläschen zur näheren Bestimmung erhalten kann.

Hydrindinsäure reducirt salpetersaures Silberoxyd; in der Flüssigkeit findet sich Isatin.

Ammoniak färbt die wässrige und alkoholische Lösung der Säure sofort violett, und fällt beim Kochen einen violett bleibenden wirklichen Farbstoff, der in Salzsäure löslich ist.

Bei der Bildung der Salze zeigt die Säure merkwürdige Eigenschaften. *Während* sie mit den Alkalien und Erden

neutralisirt, Salze bildet, welche der Formel $C_8H_6MNO_2$ entsprechen, treten bei der Verbindung mit Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber zwei Moleküle Säure zusammen, um noch ein drittes Atom Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, also Salze von der Formel $C_{16}H_{11}M_3N_2O_4$ zu bilden. Für dieses Verhalten findet sich nur eine Analogie in der Terebinsäure, obgleich bei der Hydrindinsäure es nicht gelungen, auch mit Baryt, Kali, Natron Salze mit 3 Metall darzustellen. Setzt man einer Lösung derselben Barythydrat im Ueberschusse zu, so erscheint wenn der Neutralisationspunkt eben überschritten ist, die Lösung dunkelviolett, bei weiterem Zusatze roth, endlich wieder hellgelb. Diese Farbenreactionen bilden allmähliche Uebergänge, sie liegen nicht scharf getrennt von einander, und gleichen genau denen des Isatins oder Isatyd's unter dem Einflusse von Baryt-, Kali- oder Natronhydrat. In beiden Fällen findet bei grossem Ueberschuss der Hydrate schon in der Kälte eine Wasseranfnahme statt, indem aus Isatin Isatinsäure, aus Isatyd Hydrindin gebildet wird und die anfänglich violette und rothe Farbe, hellgelb wird. Ob die kaustischen Alkalien bei der Hydrindinsäure eine ähnliche Rolle spielen, habe ich nicht feststellen können und muss weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben. Versetzt man die Säure mit Barythydrat, und nimmt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure fort, so krystallisirt nur ein Salz mit 1 Baryt.

Ich betrachte sie als zweibasische Säure, in welcher noch ein 3. Atom Wasserstoff durch Metall ersetzt ist; es ist möglich, dass unter geeigneten Bedingungen auch noch ein 4. Wasserstoffatom vertreten werden kann. Die Säure vereinigt die Eigenschaften einer solchen mit der einer Base, d. h. sie hat die Fähigkeit sich direct mit Säuren zu verbinden und Wasserstoff gegen die äquivalente Menge Metall auszutauschen. Ich verdoppele der Bildung der Salze wegen die Formel in $C_{16}H_{14}N_2O_4$, wofür noch der Uebergang in Isatyd, bei Oxydation der Lösungen

$$\underbrace{C_{16}H_{14}N_2O_4}_{\text{Hydrindinsäure}} + O - H_2O = \underbrace{C_{16}H_{12}N_2O_4}_{\text{Isatyd}}$$

und die Bildung des Indins spricht, welche ich später besprechen werde.

Die Salze der Hydrindinsäure sind mit Ausnahme des Natronsalzes in Wasser und Alkohol schwerlöslich, in Alkohol und Aether, unlöslich. Sie krystallisiren sehr langsam, und werden aus ihren Lösungen durch ein Gemisch von Aether und Alkohol krystallinisch gefällt. Getrocknet sind sie an der Luft beständig; in Lösungen oxydiren sie sich leicht; Ammoniak giebt mit ihnen die charakteristische violette Färbung, welche bei der Säure erwähnt wurde.

Das Kupfersalz verliert bei 110° C. 1 Aeq. Wasser; die andern Salze können bis 130° C. erhitzt werden ohne Krystallwasser zu verlieren, doch beginnen sie sich bei dieser Temperatur schon zu färben. In einem Proberöhrchen weiter erhitzt bildet sich unter fortschreitender Zersetzung Anilin und ein Sublimat von weissen flimmernden Blättchen.

Hydrindinsaures Blei

$$C_{16}H_{11}Pb_3N_2O_4 + PbHO + 3\,H_2O.$$

Setzt man zu einer Lösung von Hydrindinsäure oder hydrindinsaurem Natron in Wasser basisch essigsaures Bleioxyd, so erhält man einen weissen Niederschlag, der aus kleinen prismatischen Krystallen besteht. Mit Alkohol ausgewaschen, trocknet man denselben schnell zwischen Fliesspapier, und bringt ihn unter den Exsiccator der Luftpumpe, in welchem ausser der Schwefelsäure noch ein Schälchen mit Kalk und schwefelsaurem Eisenoxydul zur Absorption, von Sauerstoff aufgestellt ist. Ohne diese Vorsicht erhält man ihn nicht gelblich, sondern röthlich oder dunkelbraun und in diesem Falle ist er zu verwerfen.

Schon bei 90° C. wird das Bleisalz braun, verliert bei 130° C. noch kein Wasser. Aus diesem Salze erhält man einen vorzüglich weissen und reinen hydrindinsauren Baryt, wenn man dasselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung der Säure mit kaustischem Baryt neutralisirt und mit Aether und Alkohol fällt.

1) 0,3115 Grm. Sbst. gaben 0,2795 Grm. CO_2 und 0,0678 H_2O.

2) Mit Schwefelsäure erhitzt gaben 0,6895 Grm. Sbst. 0,5365 Grm. $SPb_2O_4 = 0{,}3664$ Pb.

		Berechnet	Gefunden	
			1.	2.
16 C	= 192	24,60	24,46	—
18 H	= 18	2,30	2,41	—
4 Pb	= 413,4	53,05	—	53,14
2 N	= 28	—	—	—
8 O	= 128	—	—	—
	779,4			

Hydrindinsaures Silber

$C_{16}H_{11}Ag_3N_2O_4 + 5\,H_2O$.

Das Silbersalz erhält man dureh Zersetzung von hydrindinsaurem Natron mit salpetersaurem Silberoxyd. Beide Lösungen müssen genau neutral sein; im Ueberschusse von Alkali wird Silber reducirt und im Ueberschusse von Salpetersäure die Hydrindinsäure oxydirt. Es fällt nach der Concentration der Lösungen als gelblich weisses krystallinisches Salz oder in gelblichen Flocken, die sich beim Schütteln zusammenballen. Mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, trocknet man zwischen Fliesspapier. Das Salz färbt sich am Lichte nur sehr langsam und bildet zarte Schüppchen, die beim Reiben fest am Pistille haften. Gegen Wärme und Feuchtigkeit sehr empfindlich, zersetzt es sich bei 100° C. vollständig.

1) 0,3722 Grm. Sbst. gaben 0,3656 Grm. CO_2 und 0,0980 H_2O.

2) 0,2223 Grm. Sbst. gaben 0,1351 AgCl = 0,10167 Ag.

3) 0,4963 Grm. Sbst. gaben 0,3036 AgCl = 0,2284 Ag.

4) 0,3468 Grm. Sbst. gaben 0,2090 AgCl = 0,1572 Ag.

		Berechnet	Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
16 C	= 192	27,08	27,08	—	—	—
21 H	= 21	2,97	2,92	—	—	—
3 Ag	= 324	45,69	—	45,73	46,02	45,32
2 N	= 28	—	—	—	—	—
9 O	= 144	—	—	—	—	—
	709					

Hydrindinsaures Kupfer

$C_{16}H_{11}Cu_3N_2O_4 + 5\,H_2O$.

Wird eine Lösung von hydrindinsaurem Natron mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt, so erhält man unterm Exsiccator

das Kupfersalz in regelmässigen Rhomboëdern. Es ist an der Luft sehr beständig, zerrieben von blauer Farbe, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und verliert bei 100° C. 1 Aeq. Wasser.

1) 0,4620 Grm. Sbst. gaben 0,5630 Grm. $\text{C}\Theta_2$ und 0,1586 Grm. $H_2\Theta$.

Mit Salpetersäure oxydirt und geglüht gaben

2) 0,5176 Grm. Sbst. 0,1920 Grm. $Cu_2\Theta = 0{,}17048$ Cu.

		Berechnet	Gefunden	
			1.	2.
16 C	= 192	33,40	33,23	—
21 H	= 21	3,65	3,81	—
3 Cu	= 189,8	33,02	—	32,55
2 N	= 28	—	—	—
9 Θ	= 144	—	—	—
	574,8			

Hydrindinsaures Baryum

$$\text{C}_{16}H_{12}Ba_2N_2\Theta_4 + 4\,H_2\Theta.$$

Bereitung wie bei der Säure und dem Bleisalze angegeben. Es bildet kleine, weisse, würfelförmige Krystalle, welche in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich sind, bei 130° C. kein Wasser verlieren, sich aber schon gelblich färben und weiter erhitzt Anilin und ein weisses krystallinisches Sublimat in Nadeln geben.

1) 0,3456 Grm. Sbst. gaben 0,4792 $\text{C}\Theta_2$ und 0,1186 $H_2\Theta$.

2) 0,1997 Grm. Sbst. gaben 0,2820 $\text{C}\Theta_2$ und 0,0725 $H_2\Theta$.

3) 0,3597 Grm. Sbst. gaben 0,1673 $SBa_2\Theta_4 = 0{,}09922$ Ba.

4) 0,2947 Grm. Sbst. gaben 0,135 $SBa_2\Theta_4 = 0{,}0790$ Ba.

		Berechnet	Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
16 C	= 192	38,0	37,81	38,5	—	—
20 H	= 20	3,96	3,81	4,0	—	—
2 Ba	= 137	27,14	—	—	27,58	26,9
2 N	= 28	—	—	—	—	—
8 Θ	= 128	—	—	—	—	—
	505					

Hydrindinsaures Natrium.

Das bei der Reduction erhaltene rohe Salz wird umkrystallisirt, oder durch Aether und Alkohol aus concentrirter Lösung in *silberglänzenden* Schüppchen gefällt. Bei 110° C.

verliert es kein Wasser, zersetzt sich schon bei 120° C. und giebt bei weiterm Erhitzen in viel höherm Grade, wie die übrigen Salze, ein weisses der Benzoësäure ähnliches Sublimat in langen Nadeln.

1) 0,4040 Grm. Sbst. gaben 0,6864 $\overline{C}O_2$ und 0,1775 H_2O.

2) 0,4898 Grm. Sbst. gaben 0,1755 $\overline{S}Na_2O_4 = 0,06407$ Na.

		Berechnet	Gefunden 1.	2.
16 C	= 192	46,37	46,32	—
20 H	= 20	4,83	4,88	—
2 Na	= 46	11,11	—	11,03
2 N	= 28	—	—	—
8 O	= 128	—	—	—
	414			

Das Kalisalz, Magnesiasalz, Kalksalz, etc. bieten kein weiteres Interesse dar.

Substitutionsproducte der Hydrindinsäure und Analogie derselben mit Erdmann's β Chlorisatinsäure und β Bichlorisatinsäure.

In der Hydrindinsäure lassen sich ein und zwei Wasserstoff durch Chlor und Brom substituiren. Leitet man in eine kalte gesättigte alkoholische Lösung derselben einen sehr langsamen Chlorstrom, so scheiden sich schon nach den ersten Blasen gelbliche nadelförmige Krystalle aus, welche aus Chlorhydrindinsäure $C_8H_6ClNO_2$ bestehen. Bei fortgesetzter Einwirkung fallen mehr schmutzig aussehende undurchsichtige Schüppchen in grosser Menge, welche aus Bichlorhydrindinsäure $C_8H_5Cl_2NO_2$ bestehen.

Setzt man dagegen zu einer wässerigen Lösung der Hydrindinsäure Brom im Ueberschusse und schüttelt tüchtig damit, so scheiden sich rothe Blättchen von Bibromhydrindinsäure $C_8H_5Br_2NO_2$ zuerst aus, während aus der überstehenden Flüssigkeit nach dem Verdampfen des Broms prächtige hellrothe Krystallgruppen von Bromhydrindinsäure $C_8H_6BrNO_2$ anschiessen.

Erdmann fand bei Bearbeitung der gechlorten und gebromten Derivate des Isatyds, dass Chlorisatyd sich in der Wärme in Kalilauge mit gelblicher Farbe löst und beim Er-

kalten Krystalle von chlorisatinsaurem Kali giebt, während aus der Mutterlauge sich auf Zusatz von Salzsäure ein hellgelber Niederschlag abscheidet, der mit kochendem Wasser behandelt sich in demselben unter Hinterlassung eines bräunlich violetten Pulvers löst und beim Erkalten als citronengelbes Pulver fällt. Erdmann erkannte dasselbe als eine Säure und nannte sie β Chlorisatinsäure oder Chlorisatydsäure.

Bei Behandlung von Bichlorisatyd mit Kali traten dieselben Erscheinungen ein und Erdmann nannte diese Säure β Bichlorisatinsäure oder Bichlorisatydsäure, deren Analyse Zahlen gab, welche sich der Formel $C_8H_5Cl_2NO_2$ nähern.

Man sieht, wenn man die Formeln der Chlorhydrindinsäure und Bichlorhydrindinsäure mit den Säuren Erdmann's zusammenstellt, dass dieselben analog zusammengesetzt sind.

$$\underbrace{C_8H_6ClNO_2}_{\text{Chlorhydrindinsäure}} = \underbrace{C_8H_6ClNO_2}_{\beta\,\text{Chlorisatinsäure. Erdm.}}$$

$$\underbrace{C_8H_5Cl_2NO_2}_{\text{Bichlorhydrindinsäure}} = \underbrace{C_8H_5Cl_2NO_2}_{\beta\,\text{Bichlorisatinsäure. Erdm.}}$$

Um ihre vollkommne Identität nachzuweisen, war es nöthig durch's Experiment zu zeigen, dass die Chlor- und Bichlorhydrindinsäure entstehen können

1) aus Chlorisatin und Bichlorisatin durch Natriumamalgam

2) aus Chlorisatyd und Bichlorisatyd durch Kali.

Ich habe jedoch diese verschiedenen Arbeiten in dem Beweise zu vereinigen gesucht,

a) aus Isatyd durch Kali Hydrindinsäure

b) aus Isatyd durch Natriumamalgam Hydrindinsäure darzustellen.

Die Arbeiten Erdmann's*), Fritzsche's**), Hoffmann's***) haben gezeigt, dass die Chlor- und Bromsubstitutionen des Isatins *dieselben* chemischen und physikalischen Eigenschaften, überhaupt vollständig den Charakter des Letztern haben. Es folgt daraus, dass, wie aus Isatin und

*) Dies. Journ. 22, S. 257.

**) Dies. Journ. 28, S. 202.

***) Annal. d. Ch. u. Pharm. 58, S. 1.

Natriumamalgam Hydrindinsäure entsteht, aus Chlor- und Bichlorisatin durch Natriumamalgam auch Chlor- und Bichlorhydrindinsäure enstehen wird, dass somit No. 1, sich erledigt, und dass von dem Verhalten des Isatyd's in a und b vollständig auf Analogie in No. 2 geschlossen werden kann. —

Wird Isatyd mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so entsteht das Hydrindin Laurent's, nach der letzten von demselben aufgestellten Formel $C_{32}H_{22}N_4O_5$ ein weitergehendes Reductionsproduct des Isatins wie die Hydrindinsäure, deren Bildung sehr wahrscheinlich dem Endproducte Hydrindin vorausgeht, ohne dass es gelungen sie beim freien Kochen im Entstehungsmomente zu erkennen. Günstiger ist das Resultat, wenn man Isatyd mit weingeistiger Kalilauge in einer zugeschmolzenen Röhre bei 130° C. eine Stunde erhitzt. Es spaltet sich dann das Isatyd in Isatin und Hydrindinsäure

$$\underbrace{C_{16}H_{12}N_2O_4}_{\text{Isatyd}} = \underbrace{C_8H_5NO_2}_{\text{Isatin}} + \underbrace{C_8H_7NO_2}_{\text{Hydrindinsäure}}$$

beide in der Flüssigkeit als isatinsaures und hydrindinsaures Kali enthalten. Uebersättigt man mit Salzsäure, so findet sich nach 24 Stunden das isatinsaure Kali zersetzt und am Boden Isatin. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Natron neutralisirt, mit Chlorbaryum gefällt und das erhaltene hydrindinsaure Barytsalz zur Darstellung reiner Hydrindinsäure benutzt.

Der zweite Theil des Beweises, das Isatyd durch Natriumamalgam in Hydrindinsäure überzuführen, gelingt sehr leicht sowohl in wässriger, wie in alkoholischer Flüssigkeit. Das Isatyd giebt mit Wasser und Natriumamalgam zuerst eine violette Lösung, die allmählich heller, endlich gelblich weiss wird und nach beendigter Einwirkung eine Lösung von hydrindinsaurem Natron und Natronhydrat bildet. Man neutralisirt, zersetzt mit Chlorbaryum und verfährt wie bekannt zur Darstellung der reinen Säure.

Es sind demnach die beiden Erdmann'schen Säuren identisch mit den Chlorsubstitutionen der Hydrindinsäure.

Laurent*) hat am Schlusse seiner letzten Abhandlung

*) Dies. Journ. 47, S. 159.

über Indigoderivate eines neuen Körpers erwähnt, den er Flavindin nannte und isomer dem Indin und Indigblau zusammengesetzt fand $= C_8H_5NO$. Er erhielt denselben bei der Bereitung des Hydrindin aus Indin, Isatyd, Sulf- und Bisulfisatyd, wenn längere Zeit mit weingeistiger Kalilauge gekocht wurde; nachdem sich die Kaliumverbindung des Hydrindins krystallinisch ausgeschieden, giebt die Mutterlauge auf Zusatz einer Säure einen gelben flockigen Niederschlag, der aus einem Gemenge von Hydrindin, Schwefel und Flavindin besteht, aus welchem letzteres mit Ammoniak ausgezogen und mit Säuren aus der ammoniakalischen Lösung wieder gefällt wird. Diess Flavindin ist blassgelb, in siedendem Wasser wenig löslich und krystallisirt in sternförmig gruppirten mikroskopischen Nadeln. Beim Erwärmen scheint es sich fast ganz in einen weissen Körper umzuwandeln, der in benzoësäureähnlichen Nadeln sublimirt. Laurent suchte diesen Körper in Uebereinstimmung zu bringen mit den Erdmann'schen β Chlor- und β Bichlorisatinsäuren. Er nahm an, wahrscheinlich nach Analogie der Isatinsäurebildung oder nach einer Silberverbindung des Flavindins, welche ihm 42 p.C. Silber geliefert hatte, dass die Flavindinsäure sei $= C_8H_7NO_2$, entstanden aus $\underbrace{C_8H_5NO}_{\text{Flavindin}} + H_2O$ und schrieb

$$\underbrace{C_8H_5NO}_{\text{Flavindin}} \quad \underbrace{C_8H_7NO_2}_{\text{Flavindinsäure.}}$$

$\underbrace{C_8H_4ClNO}_{\text{gechlortes Flavindin}}$ $\underbrace{C_8H_6ClNO_2}_{\text{gechlorte Flavindinsäure}}$ $=\beta$ Chlorisatinsäure Erdm.

$\underbrace{C_8H_3Cl_2NO}_{\text{2fach gechlortes Flavindin}}$ $\underbrace{C_8H_5Cl_2NO_2}_{\text{2fach gechlorte Flavindinsäure}}$ $=\beta$ Bichlorisatinsäure Erdm.

betrachtete also dieselben als ein- und zweifach gechlorte Flavindinsäuren. Ausser dem Flavindin und der Silberverbindung hat Laurent keinen der übrigen Körper dargestellt.

Das grosse Interesse welches das Flavindin bei ganz gleicher Zusammensetzung mit der Hydrindinsäure für mich haben musste, haben mich vielfach zur Darstellung dieses Körpers mit den verschiedensten Präparaten veranlasst, ohne dass es mir *gelungen wäre*, denselben zu erhalten. Ich kann

deshalb nur aus dem Vergleiche der von Laurent angegebenen Eigenschaften des Flavindins mit denen der Hydrindinsäure schliessen, dass beides analog zusammengesetzte, aber sonst verschiedene Körper zu sein scheinen.

Indin.

Wird der Hydrindinsäure Wasser entzogen, so muss, je nachdem man die einfache oder doppelte Formel derselben betrachtet Indigo oder das ihm polymere Indin entstehen.

$$\underbrace{C_8H_7N\Theta_2}_{\text{Hydrindinsäure}} - H_2\Theta = \underbrace{C_8H_5N\Theta}_{\text{Indigo.}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_{14}N_2\Theta_4}_{} - 2H_2\Theta = \underbrace{C_{16}H_{10}N_2\Theta_2}_{\text{Indin}}$$

Die für diesen Zweck gewöhnlich angewendeten Mittel wirken alle zerstörend auf die Säure. Mit Chlorzink gelang der Versuch, aber nicht nach Willkühr. Glycerin zeigte sich am geeignetsten. Kocht man mit demselben eine Lösung der Hydrindinsäure anhaltend, so färbt sich sehr bald die Flüssigkeit tief roth; man verdünnt, wenn die Menge des ausgeschiedenen Körpers sich nicht mehr vermehrt mit Wasser und ein wenig Salzsäure, stellt 24 Stunden bei Seite, filtrirt, wäscht das auf dem Filter bleibende Indin mit kochendem Wasser aus und trocknet; oder löst es ohne zu erwärmen in Kalilauge, verdünnt mit Wasser und fällt es aus derselben mit Salzsäure.

Dieses Indin ist ein violett rothes amorphes Pulver, löst sich nicht in kochendem Wasser, sehr wenig in Alkohol oder Aether; Schwefelsäure löst es unverändert; beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich ohne zu sublimiren; mit alkoholischer Kalilauge gekocht giebt es Hydrindin.

Mit chromsaurem Blei und Sauerstoffgas verbrannt gaben

1) 0,3200 Grm. Sbst. 0,8580 $C\Theta_2$ und 0,1110 $H_2\Theta$.

2) 0,3110 Grm. Sbst. 0,8350 $C\Theta_2$ und 0,1090 $H_2\Theta$.

		Berechnet	1.	2.
16Θ	= 192	73,28	73,12	73,22
10H	= 10	3,81	3,85	3,89
2N	= 28	—	—	—
2Θ	= 32	—	—	—
	262			

Diese Analysen stimmen genau zu der theoretischen Formel, während die bis jetzt bekannten und zu verschiedenen Zeiten angestellten Analysen ganz erheblich von derselben abweichen. Ich glaube, dass die Gründe für diese Differenzen andere sind, als man bisher angenommen und dass sie nicht in einer Verunreinigung mit Hydrindin zu suchen, — sondern, dass zwei Körper Indin mit 10 und 12 Wasserstoff existiren, die, als polymer und isomer dem blauen und weissen Indigo betrachtet werden können.

Erdmann*) gab in seinen Arbeiten dem Chlorindin die Formel $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_2$ und Laurent**) in seiner ersten Abhandlung dem Indin die dem Chlorindin analoge Formel $C_{16}H_{12}N_2O_2$. In einer acht Jahre später erschienen Arbeit***) corrigirte Laurent diese Formel, erklärte das Indin polymer dem blauen Indigo und schrieb es demnach $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Seine analytischen Beläge sprachen jedoch nicht für diese Formel:

	Laurent. 1849		Theorie
C	72,09	71,8	73,3
H	3,88	4,2	3,8

Laurent erklärte die Differenz in den Analysen durch eine Verunreinigung des Indins mit Hydrindin, das sich bei der Gegenwart von Kali aus Indin bilde und von dem es nicht zu trennen wäre. Ich stellte mir Indin nach Laurent's Methode aus Isatyd, Kali und Alkohol dar, — wobei ich bemerken will, dass man auch mit gleichem Isatyd immer Präparate von verschiedenem Ausschen erhält — und bekam folgende Zahlen

	1.	2.	3.	4.	Theorie für 12 H	Theorie für 10 H
C	68,41	71,9	72,3	72,5	72,7	73,28
H	4,9	4,7	4,6	4,4	4,5	3,81

Das Indin zu Analyse No. 1 war mit heissem Wasser und kaltem absoluten Alkohol ausgewaschen, Nachdem ich den abweichenden Kohlenstoffgehalt von 68,41 p.C. gefunden, behandelte ich dasselbe mit kochendem gewöhnlichen Alkohol,

*) Dies. Journ. **24**, S. 1.
) Dies. Journ. **25, S. 430.
***) Dies. Journ. **47**, S. *161*.

machte Analyse No. 2, wiederholte die Operation des Auskochens mit Alkohol nnd erzielte in No. 3 und 4 ziemlich gleiche Resultate. Laurent sagt, Hydrindin wäre vom Indin nicht ganz zu trennen; das ist richtig, insofern sich eine Spur Indin ebenfalls in Alkohol löst, aber Indin ist sehr wohl durch Auskochen mit gewöhnlichem Weingeist von 80 p.C. vom Hydrindin vollständig zu befreien. Ein Versuch mit reinem Hydrindin lehrt sehr bald, dass dasselbe wiederholt mit neuem Alkohol gekocht, vollständig dadurch umkrystallisirt werden kann; aus dem erkaltenden Alkohol scheidet es sich als Krystallmehl aus.

Diese Versuche beweisen, dass Indin vom Hydrindin befreit werden kann, dass das von mir nach Laurent's Methode bereitete, davon frei war, und dass die obigen Analysen der richtige Ausdruck für *dieses* Indin sind.

Betrachtet man Laurent's Indinanalysen vom Jahre 1840 als er noch Indin mit 12 Wasserstoff annahm und die vom Jahre 1849, als er die Formel zu 10 Wasserstoff abänderte

	Laurent 1840			Laurent 1849		Theorie für 12 H	Theorie für 10 H
C	72,0	71,5	71,2	72,1	71,8	72,7	73,28
H	4,5	4,6	4,7	3,8	4,2	4,5	3,81

so sieht man die Analysen beider Versuchsreihen sich nur der theoretischen Formel des Indins mit 12 Wasserstoff nähern. Da Laurent die Verunreinigung kannte, war seine Substanz gewiss wiederholt mit Alkohol behandelt, sie war demnach hinreichend rein und auch seine Analysen sind der richtige Ausdruck für das, was er wirklich hatte, ein Indin mit 12 Wasserstoff.

Für meine Ansicht, dass ein solches Indin mit 12 Wasserstoff existirt und dass man überhaupt bis jetzt nach der üblichen Methode kein anderes erhalten und gehabt hat, spricht noch eine Arbeit von List,*) (die mir nicht im Originale zu Gebote stand), welcher Indinkalium zusammengesetzt fand $C_{16}H_{11}KN_2O_2$.

Erdmann's Analyse des Chlorindins aus Kali und Chlorisatyd erhalten stimmt genauer für ein Indin mit 12 H.,

*) Limpricht, Lehrb. S. 984.

wofür sie Erdmann giebt, als für ein Indin mit 10 H, wofür sie Gerhardt*) in seinem Lehrbuche benutzt:

		Theorie mit $H_{10}Cl_2$	Theorie mit H_8Cl_2
gef.: C	57,4	57,6	58,0

Die beiden Indin der Unterscheidung wegen mit α und β bezeichnet, würde man haben

αIndin $C_{16}H_{10}N_2O_2$, polymer dem blauen Indigo, erhalten aus der Hydrindinsäure

			Theorie
C	73,12	73,22	73,28
H	3,85	3,89	3,81

βIndin $C_{16}H_{12}N_2O_2$ isomer dem weissen Indigo, erhalten aus Isatyd, Kali und Alkohol.

	Laurent 1840			Laurent 1849		K.			Theorie
C	72,0	71,5	71,2	72,1	71,8	71,9	72,3	72,5	72,7
H	4,5	4,6	4,7	3,8	4,2	4,7	4,6	4,4	4,5

Die Darstellung des αIndins aus der Hydrindinsäure, und seine Bildung durch Austritt von Wasser aus derselben, erklärt seine Constitution; die Methode wird auch dazu beitragen, es besser zu studiren.

B. Reduction des Isatins mit Natriumamalgam in saurer Lösung.

Isatan **)

$C_{32}H_{26}N_4O_6$.

Isatin wird unter Abkühlung in Natronlauge gelöst und so viel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, dass dieselbe ein

*) Gerhardt, Lehrb. 3. Bd., S. 617. 1855.

**) Laurent erhielt sein Isatan beim Sieden von Bisulfisatyd mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak und gab ihm die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_3 = \underbrace{C_{16}H_{12}N_2O_4}_{\text{Isatyd}}$ minus O, oder gleich Indin + Wasser.

Weingeistige Kalilösung zersetzt sein Isatan; die Lösung ist gelb, auf Zusatz von Wasser wird kein Hydrindin gefällt. Setzt man Salzsäure hinzu, so bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der aus einem Gemenge von Isatin und *Harzsubstanz* (?) besteht.

Meine Versuche werden zeigen, dass die Zersetzung eine andere ist; es resultirt ein Körper (die Harzsubstanz) den Laurent nicht erkannte.

wenig vorwaltet. Man setzt nun abwechselnd flüssiges Natriumamalgam und verdünnte Schwefelsäure mit der Vorsicht zu, dass Säure stets im Ueberschuss ist; das Gefäss wird abgekühlt. Ist die Flüssigkeit hellgelb geworden und somit das Isatin reducirt, so neutralisirt man mit Natronhydrat und behandelt mit Aether. Aus diesem krystallisirt das Isatan in kleinen weissen Würfeln, welche aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt werden. Sie sind in Wasser unlöslich; Salzsäure zersetzt sie nicht; Schwefelsäure löst sie zu einer sehr bald dunkelbraun werdenden Flüssigkeit, aus welcher Wasser harzartige Flocken fällt; kalte Salpetersäure greift sie nicht an; siedende verwandelt sie in ein violettes Pulver; bei 130° C. verlieren sie kein Wasser; bis zum Schmelzen erhitzt werden sie rothbraun und in dem kältern Theile des Röhrchens setzen sich rothe Tropfen an, die krystallinisch erstarren. Mit Kalilauge erwärmt, scheiden sich beim Erkalten kleine prismatische Krystalle des Kalisalzes ab. Nach den folgenden Analysen erhält das Isatan die Formel

$$C_{32}H_{26}N_4O_6$$

Mit chromsaurem Blei und Sauerstoffgas verbrannt gaben

1) 0,3840 Grm. Sbst. 0,9625 CO_2 und 0,1642 H_2O.
2) 0,4486 Grm. Sbst. 1,1253 CO_2 und 0,1879 H_2O.
3) 0,5939 Grm. Sbst. 1,4902 CO_2 und 0,2509 H_2O.

		Berechnet	Gefunden		
			1.	2.	3.
32 C =	384	68,32	68,35	68,41	68,43
26 H =	26	4,62	4,75	4,65	4,69
4 N =	56	—	—	—	—
6 O =	96	—	—	—	—
	562				

Das Silbersalz des Isatans bildet sich, wenn eine alkoholische Lösung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd und einigen Tropfen Ammoniak zersetzt wird; es fällt als weisser Niederschlag, der nur langsam am Lichte sich färbt. Bei 100° C. kann es ohne Zersetzung getrocknet werden.

Nach den Analysen erhält es die Formel $C_{32}H_{22}Ag_4N_4O_6$.

Mit chroms. Blei und Sauerstoff. verbr. gaben

1) 0,4704 Grm. Sbst. 0,6645 CO_2 und 0,1270 H_2O.
2) 0,2377 Grm. Sbst. gaben 0,1368 AgCl = 0,1029 Ag.

		Berechnet	Gefunden 1.	2.
32 C	= 192	38,63	38,52	—
22 H	= 22	2,61	2,84	—
4 Ag	= 432	43,46	—	43,63
4 N	= 56	—	—	—
6 O	= 96	—	—	—
	798			

Erhitzt man Isatan mit alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre bei 130° C. zwei Stunden hindurch, so erhält man eine hellrothe Flüssigkeit. Wird dieselbe so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, als sich noch harzartige Flocken abscheiden, und später von diesen abfiltrirt, so hat man in der Lösung, ausser Chlorkalium, hydrindinsaures Kalium, während der durch Salzsäure gefällte harzartige Körper ein neues Product ist, das ich *Indiretin* genannt, und dessen Darstellung noch auf anderm Wege ich später zeigen werde. Man löst es in Alkohol, entfärbt durch Thierkohle, fällt mit Wasser und löst es wieder in Alkohol. Seine Formel ist $C_{16}H_{16}N_2O_4$.

Nach den Zersetzungsproducten unter Einwirkung von weingeistigem Kali lässt sich das Isatan betrachten als entstanden aus Hydrindinsäure und Indiretin unter Austritt von 2 Wasser.

$$\underbrace{C_{16}H_{14}N_2O_4}_{\text{Hydrindinsäure}} + \underbrace{C_{16}H_{16}N_2O_4}_{\text{Indiretin}} = \underbrace{C_{32}H_{30}N_4O_6}_{\text{Isatan K.}} + 2H_2O$$

$$\underbrace{C_{32}H_{30}N_4O_6}_{\text{Isatan K.}} + 2KHO = \underbrace{C_{16}H_{12}K_2N_2O_4}_{\text{Hydrindinsaures Kalium}} + \underbrace{C_{16}H_{16}N_2O_4}_{\text{Indiretin}}$$

Ich halte dieses Isatan ungeachtet eines höheren Wasserstoffgehaltes für identisch mit dem Isatan von Laurent.

C. Reduction des Isatins mit Zinn und Salzsäure

Indiretin

$C_{16}H_{16}N_2O_4$

50 Grm. Isatin, 150 Grm. granulirtes Zinn und 600 Grm, Salzsäure von 1,190 sp. Gew. werden gekocht, so lange noch Wasserstoffentwickelung stattfindet; von den 6,6 Grm. H welche 600 Grm. HCl von 1,19 liefern werden nur 1,3 Grm. H aufgenommen. Die erkaltete gelbliche Flüssigkeit wird

filtrirt, mit Wasser verdünnt, und mit Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt.

Nachdem aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit das Schwefelwasserstoffgas durch Kohlensäure entfernt ist, wird sie mit kohlensaurem Natron neutralisirt und so viel Natronhydrat zugesetzt, bis die eintretende röthliche Farbenreaction verschwunden und die Flüssigkeit wieder gelb ist. Man extrahirt wiederholt mit Aether und lässt denselben verdampfen. Die concentrirte ätherische Lösung riecht sehr stark nach Benzoëäther; das Harz fängt an krystallinisch zu erstarren. Man löst in Alkohol und entfärbt mit Thierkohle, oder reinigt es durch wiederholte Behandlung mit absolutem Aether, wobei aber grosse Verluste stattfinden. Die sich allmählich bildenden prismatischen Krystallnadeln sind einige Tage weich und klebrig, erstarren dann und lassen sich zerreiben.

Die Zusammensetzung des Indiretin ist nach folgenden Analysen $C_{16}H_{16}N_2O_4$.

Mit chromsaurem Blei und Sauerstoffgas verbrannt gaben

1) 0,4498 Grm. Sbst. 1,0575 CO_2 und 0,2091 H_2O.
2) 0,2520 Grm. Sbst. 0,5932 CO_2 und 0,1260 H_2O.
3) 0,5064 Grm. Sbst. 1,1895 CO_2 und 0,2498 H_2O.

		Berechnet	Gefunden		
			1.	2.	3.
16 C =	192	64,0	64,11	64,19	64,06
16 H =	16	5,33	5,16	5,55	5,48
2 N =	28	—	—	—	—
4 O =	64	—	—	—	—
	300				

Es ist in Kalilauge sehr leicht löslich, wird durch Säuren aus derselben gefällt; in Alkohol und Aether leicht, in Wasser theilweise löslich. Die Lösungen haben den Geruch nach Benzoësäureäther und oxydiren sich sehr leicht an der Luft. Mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak fällt aus der alkoholischen Lösung ein Silbersalz in gelben Schüppchen von der Formel $C_{16}H_{14}Ag_2N_2O_4$.

Mit chromsaurem Blei und Sauerstoffgas verbrannt gaben:

1) 0,2857 Grm. Sbst. 0,3946 CO_2 und 0,720 H_2O.
2) 0,3900 Grm. Sbst. 0,5320 CO_2 und 0,1055 H_2O.
3) 0,2436 Grm. Sbst. 0,1370 $AgCl = 0,1031$ Ag.

		Berechnet	Gefunden		
			1.	2.	3.
16 C	= 192	37,35	37,66	37,22	—
14 H	= 14	2,72	2,80	3,00	—
2 Ag	= 216	42,02	—	—	42,32
2 N	= 28	—	—	—	—
4 O	= 64	—	—	—	—
	514				

Ob das Indiretin entstanden ist, als

$$\underbrace{2\,C_8H_5NO_2}_{\text{Isatin}} + 6\,H$$

oder ob sich bei der Reduction durch Zinn und Salzsäure nur Hydrindinsäure bildet und diese durch die lange Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zur Entfernung des Zinnsalzes einer weitern Reduction unterliegt, bedarf noch fernerer Untersuchung.

Zum Schlusse möchte ich noch eines interessanten Körpers von merkwürdigen Eigenschaften vorläufig Erwähnung thun, den ich ebenfalls bei der Behandlung des Isatins mit Zinn und Salzsäure erhielt. Als ich versuchte die vom Schwefelzinn befreite, aus dem Reductionsproducte des Isatins, Salzsäure und einer grossen Menge Wasser bestehende Flüssigkeit im Wasserbade abzudampfen, schied sich bei zunehmender Concentration ein violett rothes Pulver ab, das von mir anfangs für Indin oder Chlorindin gehalten, bei näherer Untersuchung ganz andere Eigenschaften zeigte.

Erhitzt man dasselbe auf 180° C. so sublimirt ein gelber Körper in glänzenden Flittern; nach kurzer Zeit ist die ganze Masse quantitativ, fast ohne den geringsten Rückstand in diese Flittern verwandelt. Dieselben werden weder von Schwefelsäure, rauchender oder kochender Salpetersäure, noch von Kalihydrat, Aether, Alkohol Benzol etc. angegriffen. Nur durch fortgesetztes Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden sie gelöst. Ihr Schmelzpunkt muss weit über 300° C. liegen. Zwei damit angestellte Analysen zeigen noch nicht die erforderliche Uebereinstimmung, lassen aber nach ihrem hohen Kohlenstoffgehalt auf ähnliche Zusammensetzung wie der Indigo schliessen.

			Indigo
C	73,41	73,05	73,28
H	4,12	4,40	3,8

Die bisher gewonnenen Reductionsproducte des Isatins bilden den Anfang einer isologen Reihe deren Folge ferneren Untersuchungen vorbehalten bleibt. Entschliesst man sich der Uebersichtlichkeit wegen die Formeln des Isatins und Indins zu verdoppeln, wogegen kein Bedenken spricht, so würde man schreiben können

Isatin		$C_{16}H_{10}N_2O_4$
Isatyd		$C_{16}H_{12}N_2O_4$
Hydrindinsäure		$C_{16}H_{14}N_2O_4$
Indiretin		$C_{16}H_{16}N_2O_4$
Indin	$\alpha.$	$C_{32}H_{20}N_4O_4$
	$\beta.$	$C_{32}H_{24}N_4O_4$
Hydrindin		$C_{32}H_{22}N_4O_5$
Laurent Isatan		$C_{32}H_{26}N_4O_6$

Vorliegende Untersuchung ist in dem unter Leitung des Herrn Dr. A. Baeyer stehenden organischen Laboratorium des Königlichen Gewerbe-Instituts ausgeführt.

Berlin, November 1865.

Bemerkung. Ueber Isatinbereitung hat Gericke, Bd. 95 diess. Journals erschöpfende Angaben gemacht, denen ich nur einige Bemerkungen über bestimmte Verhältnisse der angewendeten Substanzen hinzufügen möchte, die, bei der Kostspieligkeit des Materials, immerhin geeignet sein werden, Andern theure Erfahrungen zu ersparen. Der Erfolg hängt wesentlich ab von der angewendeten Menge Wasser, mit welcher der Indigo verrieben ist und der Art und Weise wie die Salpetersäure zugesetzt wird. Man nehme 500 Grm. sehr fein geriebenen Indigo, 1,5 Liter Wasser, erhitze in einer mindestens achtmal so grossen Porzellanschale zum Kochen, entferne vom Feuer und setze 320 Grm. käuflicher roher Salpetersäure von 1,35 sp. Gew. zu, wenn der Indigo durch die Vitriolküpe 45 p. C., 350 Grm. Salpetersäure, wenn er 50 p.C. Indigblau ergab, und zwar dreist und in so kurzen Zwischenräumen, wie es die aufsteigende Masse nur erlaubt.

Ich habe gefunden, dass zu Ende der Operation viel eher schon gebildetes Isatin bei weiterm Zusatz von Säure zerstört, als der letzte Rest des Indigo noch getroffen und oxydirt wird, und dass, wenn man etwas Indigo der Einwirkung entgangen glaubt, es sehr zweckmässig ist, die Masse nach dem ersten Auskochen mit Wasser, nochmals mit einer kleinen Menge Salpetersäure zu behandeln.

Weitere Bearbeitung des rohen Isatins wie angegeben.

VIII.

Ueber wasserlösliches Anilinblau.

Von

Dr. Max Vogel *).

Es ist eine allbekannte Thatsache, dass zum Lösen des gewöhnlichen im Handel vorkommenden Anilinblaus (*Bleu de Lyon*) beträchtliche Mengen von Sprit erforderlich sind, die den Preis der Farbe ungemein vertheuern.

Nimmt man z. B. an, dass zur vollständigen Verflüssigung von 1 Pfd. Anilinblau, welches gegenwärtig beiläufig $5\frac{1}{2}$ Thlr. kostet, mindestens 20 Pfd. Alkohol von 95% Tralles benöthigt werden, so stellt sich der Preis von 1 Pfd. Anilinblau auf $8\frac{5}{6}$ Thlr., (das Pfund Sprit zu 5 Sgr. gerechnet.)

Bei dieser Steigerung des Preises über 66 p.C. erschien es dringend geboten, Versuche zur Herstellung eines in Wasser löslichen Blaus vorzunehmen, die denn auch bald günstige Erfolge nach sich zogen.

Jetzt wird das „*Bleu soluble*" schon allgemein hergestellt und zu billigem Preise. Das Verfahren zur Löslichmachung des Anilinblaus ist durchgängig dasselbe, wie das bei der Fabrikation des Indigocarmins angewandte. Das Blau wird in Schwefelsäure gelöst, längere Zeit bei erhöhter Temperatur digerirt, dann in Wasser gegossen, filtrirt und die Lösung mit Kochsalz gefällt.

---

*) Aus des Verfassers Werk: „Die Entwickelung der Anilin-Industrie." Leipzig, 1866. *Verlag* von Otto Spamer.

Bolley (Schweiz. polyt. Zeitschr. 1863. S. 32 oder Dingl. polyt. Journ., Bd. 168 S. 621) will das Anilinblau beinahe gänzlich in *Bleu soluble* verwandelt haben durch allmähliches Eintragen von 1 Th. Anilinblau in 8—10 Th. englische Schwefelsäure und langes Erwärmthalten auf circa 130° C., durch Eingiessen in eine grössern Menge Wasser, Filtriren, Abscheiden des blauen Farbestoffs aus der Lösung durch Sättigen der Säure mit Soda und Versetzen mit Kochsalz.

W. A. Gilbee (Dingl. polyt. Journ., Bd. 168, S. 142) empfiehlt folgendes Verfahren:

Man vertheile Anilinblau in ungefähr dem 6—8fachen Gewicht conc. Schwefelsäure, und erhitze 25—30 Minuten lang auf 130—140° C. Dann ist das Blau in die in Wasser lösliche Modification übergegangen. Nicholson (nach einem englisch. Patent vom 24 Juni 1862, vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries S. 132) löst das Blau in conc. Schwefelsäure und digerirt die Lösung $1^1/_2$ Stunde lang bei 150° C. Durch Zusatz von Wasser wird das Blau aus der Lösung in modificirter und in Wasser löslicher Form abgeschieden.

In Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, die theils eine Prüfung der bereits bekannten Methoden, theils die Aufsuchung eines Wegs bezweckten, um das Blau total in einen in Wasser löslichen Farbstoff umzuwandeln.

Zur Erreichung meines Endziels standen mir drei Wege offen. Ich konnte nämlich

1) nach dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure allen löslich gewordenen Farbstoff mit Wasser ausziehen, und im Wasserbade in einer tarirten Schale zur Trockne bringen und wieder wägen; die Gewichtszunahme gab dann die Menge des in löslichen Zustand übergeführten Farbstoffes an;

2) den bei der vorstehenden Behandlung vom Wasser gelassenen Rückstand auf einem gewogenen Filter trocknen und wägen; so erfuhr ich dann indirect die zu ermittelnden Quantitäten *Bleu soluble*, und endlich

3) gleiche Quantitäten der mit Schwefelsäure behandelten Proben mit Wasser total ausziehen, die Extracte alle auf ein und dieselbe Verdünnung bringen und colorimetrisch unter-

suchen. Auf diese Weise erfuhr man allerdings nicht das absolute, sondern nur das relative Verhältniss der löslich gewordenen Mengen, allein es ist zu bedenken, dass das relative Verhältniss bei dieser Art Untersuchung vollkommen genügte, und dass die Kenntniss der absolut gelösten Menge Wasserblau nur da von Wichtigkeit war, wo sie sich von selbst ergab, nämlich wenn aller Farbstoff in Wasserblau übergeführt worden.

Die Methode 1) war deshalb nicht anwendbar, weil beim Verdampfen des Auszugs im Wasserbade schliesslich eine Lösung von Blau in conc. Schwefelsäure resultirte und letztere sich hierbei nicht verdampfen lässt. Verrauchung der Schwefelsäure bei höherer Temperatur konnte nicht ohne partielle Zerstörung des Farbstoffes bewerkstelligt werden. 2) war unpraktisch, weil das Trocknen des Filters zu viel Zeit erfordert, und ausserdem, was sich auch wirklich herausstellte (s. u.), das Blau je nach der verschieden langen Einwirkung der Schwefelsäure eine Veränderung erfahren haben konnte, und somit der Rückstand ein nicht immer gleich zusammengesetztes Product, sondern ein mehr oder weniger zerstörter Farbstoff war. Ich schritt daher zur 3. Methode der Untersuchung, zur colorimetrischen Probe. Im Voraus muss ich noch bemerken, dass ich bei den Resultaten meiner Versuche auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen kann. Wie bekannt, giebt die colorimetrische Probe stets nur annähernde Resultate; für den Zweck des Praktikers reichen jedoch annähernde Resultate fast durchgängig aus, da es dem Experimentirenden hier darauf ankommt, mit möglichst viel Ersparniss von Zeit und Mühe sein Endziel sicher zu erreichen, eine peinliche Genauigkeit aber ihn unnöthig lange aufhält. So war auch in diesem Falle die colorimetrische Probe, wiewohl sie einer exacten Genauigkeit entbehrt, vollständig ausreichend, weil sie schnell und sicher zum Ziele führte.

Ich stellte nunmehr folgende Versuche an*):

I. 10 Grm. *Bleu de Lyon* wurden vorsichtig in ein Kölbchen eingetragen, in welchem sich 50 Grm. concentrirte Schwefelsäure von 66° B. befanden. Das Kölbchen wurde

*) Ich verwandte hierzu das *Bleu de Lyon* des Handels (salzsaures Trichlorphenylrosanilin).

in ein Oelbad gebracht und auf 150° C. eine Stunde lang erhitzt. Jetzt wurde eine Probe herausgenommen, erkalten gelassen und 1 Grm. davon abgewogen.

II. Ganz wie bei I. Nur wurde 2 Std. auf 150° C. erhitzt.

III. Unter dens. Verhältnissen 3 Std. auf 150° C. erhalten.

IV. 4 Stunden auf 150° C.

V. 5 Std. auf 150° C. und in der 6. Std. auf 180° C. gebracht.

VI. Die bei I angegebene Mischung schnell auf 150° C. erhitzt, dann erkalten gelassen.

VII. Die Mischung 1 Stunde lang auf 130° C. erhalten.

VIII. 3—4 Stunden auf 130° C. erhitzt.

IX. Die nämliche Mischung auf 120° C. erhitzt, dann schnell vom Feuer.

X. No. IX bis auf 130° C. erhitzt, dann erkalten gelassen.

XI. No. X einige Stunden lang auf 130° C. erhitzt.

XII. Das nämliche Gemisch auf 130° C. 8—9 Std. erhitzt.

Von allen diesen Proben I—XII wurde 1 Grm. abgewogen und, wie unten folgt, gelöst.

XIII. 1 Th. Blau,
4 „ Schwefelsäure von 66° B.
auf 130° C. erhitzt, nach dem Erkalten 0,8 Grm. behufs colorimetrischer Prüfung herausgenommen *).

XIV. Vorstehendes Gemisch anstatt auf 130° C. 1½ Stunde lang bei 150° C. erhalten, dann 0,8 Grm. herausgenommen, mit Wasser versetzt und wie unten folgt gelöst. (Nicholson.)

XV. 1 Th. Blau,
8 „ 66gräd. Schwefelsäure
auf 130—140° C. ca. ½ Std. erhitzt. Das Blau soll völlig löslich sein in kochendem oder angesäuertem Wasser. 1,6 Gr. herausgenommen. (W. A. Gilbee.)

XVI. 1 Th. Blau,
8—10 „ 66gräd. Schwefelsäure
10—15 Stunden lang auf 130° C. erhalten, dann 1,6—2 Grm. herausgenommen. (Bolley.)

*) Es wurde stets so viel von den zu untersuchenden Proben herausgenommen, dass immer das gleiche Gewicht *Bleu de Lyon* darin enthalten war. So war bei Versuch XIII in 0,8 Grm. dieselbe Menge Blau enthalten, wie in 1 Grm. bei den Versuchen I—XII.

XVII. 1 Th. Blau,
20 „ 66gräd. Schwefelsäure
eine Stunde lang auf 130° C. erhitzt. 4 Grm. zum Lösen genommen.

XVIII. 1 Th. Blau,
8 „ rauchende Schwefelsäure
ca. 6 Stunden auf 130° C. erhitzt, hernach eine Probe von 1,6 Grm. herausgenommen und gelöst.

Hiermit schliesst meine Versuchsreihe und ich gehe nun zur colorimetrischen Vergleichung der herausgenommenen Proben selbst über. Diese wurden nämlich jede mit $^1/_2$ Liter kochendem Wasser nach und nach total ausgezogen, die verschiedenen Auszüge für jede Probe schliesslich für sich vereinigt und die Lösung No. 1 als Norm angenommen.

Es ergab sich hierbei Folgendes:

a) 10 C.C. Normallösung mussten verdünnt werden
mit 15 C.C. Wasser, um der Intensität der Lösung II zu entsprechen,
mit 20 C.C. Wasser, um der Intensität der Lösung III zu entsprechen,
mit 65 C.C. Wasser, um der Intensität der Lösung IV zu entsprechen.
mit 150 C.C. Wasser, um der Intensität der Lösung V zu entsprechen.

Sonach war die Normallösung I um
150 p.C. stärker als Lösung II,
200 „ „ „ „ III,
650 „ „ „ „ IV,
1500 „ „ „ „ V,
und in diesem Verhältniss war also auch in der Probe I mehr in Wasser lösliches Blau als in den übrigen.

b) 10 C.C. Lösung von VI, VII, VIII, X, XI und XII mussten verdünnt werden mit
5 C.C. Wasser, um der Intensität der Normallösung gleichzukommen.

Sonach war die Normallösung I um
50 p.C. weniger gehaltreich an Wasserblau als die Lösung von VI, VII, VIII, X, XI und XII.

c) 10 C.C. Normallösung mussten verdünnt werden mit 80 C.C. Wasser, um der Intensität der Lösung IX zu entsprechen.

Mithin war die Normallösung um 800 p.C. stärker als IX.

d) 10 C.C. Normallösung besassen dieselbe Stärke, wie 10 C.C. Lösung von XIII und XIV (Nicholson); folglich war in ihnen dieselbe Quantität Wasserblau enthalten.

e) 10 C.C. Blaulösung von XV (Gilbee), XVI (Bolley) und XVII (Vogel) waren mit 10 C.C. Wasser zu verdünnen, um der Normallösung zu entsprechen.

Demnach war die Normallösung I um 100 p.C. weniger gehaltreich an Wasserblau als XV, XVI, XVII.

f) 10 C.C. Blaulösung von XVIII mussten verdünnt werden mit 30 C.C. Wasser, um der Normallösung zu entsprechen.

Sonach war die Normallösung um 300 p.C. schwächer als XVIII.

Das Blau war hier total in in Wasser löslichen Farbstoff übergeführt, es löste sich in Wasser ohne jeden Rückstand.

Hieraus lassen sich nun hauptsächlich folgende Schlüsse ziehen:

a) Bei längerem Erhitzen eines Gemisches von *Bleu de Lyon* und Schwefelsäure auf 150° C. nimmt die Löslichkeit des Blau's in Wasser schnell ab. Der Grund dieser Erscheinung mag wohl darin liegen, dass bei der hohen Temperatur die immer concentrirter werdende Schwefelsäure störend wirkt; denn der vom Wasser gelassene Rückstand ist nicht mehr völlig in Alkohol löslich.

b) Es ist gleichgiltig, ob man ein Gemisch von 1 Th. *Bleu de Lyon* und 5 Th. Schwefelsäure schnell auf 150° C. erhitzt, dann erkalten lässt oder es momentan bis auf 130 C. bringt oder längere Zeit auf letzterer Temperatur erhält. In jedem Falle wird bei diesen Operationen mehr Farbstoff in Wasserblau verwandelt, als durch das Experiment I (ca. 50 p.C. mehr).

c) Wenn man dasselbe Gemisch nur bis auf 120° C. erwärmt, so wandelt sich wenig oder gar nichts in Wasserblau um. Bei einer Concentration der angewandten Schwefel-

säure von 66° B. beginnt also bei 130° C. erst die eigentliche Reaction.

d) Die Methode von Nicholson (XIV) ist nicht besser als die Probe I, steht folglich den sub b) genannten nach. Aus XIII ergiebt sich, dass 4 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. *Bleu de Lyon* auf 130° C. zu erhitzen ebenfalls nicht empfehlenswerth ist.

e) No. XV (Gilbee), XVI (Bolley), XVII (Vogel) kommen sich nahezu gleich und übertreffen alle vorhergehenden Methoden. Anwendung von mehr Schwefelsäure, als 4 oder 5 Theile, befördert also die Verwandlung.

f) Rauchende Schwefelsäure bei 100° C. in dem genannten Verhältniss angewandt, verwandelt alles Blau in *Bleu soluble*.

Bis jetzt kennt man mit Sicherheit kein anderes Verfahren, als das der Behandlung mit Schwefelsäure, um das Blau in Wasser löslich zu machen; wie schon erwähnt, schlägt man bei der fabrikmässigen Erzeugung des Wasserblau's ganz denselben Weg ein, den man bei der Indigocarmin-Fabrikation befolgt; das Blau wird in Schwefelsäure gelöst und mit Kochsalz gefällt. Das entstehende Präcipitat wird dann in Teigform (en pâte) oder getrocknet (en poudre) in den Handel gebracht. Dieser Umstand, dass das Anilinblau beim Behandeln mit Schwefelsäure ein ganz ähnliches Verhalten zeigt, wie der Indigo, scheint mir die nahen Beziehungen beider Substanzen anzudeuten und der von mehreren Chemikern vertretenen Ansicht, dass der Indigo und die Anilinfarbstoffe einer und derselben Reihe, der Phenyl-Reihe angehören, das Wort zu reden.

Leider wird bei diesem Löslichmachungsprocesse das Blau alterirt, die Wirkung der Schwefelsäure ist je nach den Umständen, Höhe der Temperatur, Dauer der Einwirkung, Concentration der Säure, eine mehr oder weniger verderbliche für die Schönheit der Farbe; stets hatten bis jetzt die mit Wasserblau gefärbten Zeuge etwas Streifiges, Mattes. Daher schreibt sich der Umstand, dass das *Bleu soluble* nur beschränkte Anwendung gefunden und von den Färbern bisher total ignorirt wurde.

Lachmann & Breuninger, Besitzer einer Anilinfarben-

fabrik in Glauchau, haben eine wesentliche Verbesserung erzielt. Das von ihnen dargestellte Product ist nach dem Zeugniss einer bedeutenden Firma*), der Färberei von Lorentz & Ramminger in Glauchau, das gewöhnliche in Wasser unlösliche *Bleu de Lyon* an Schönheit und Gehalt übertreffend, allein dieses Blau ist noch nicht vollkommen. Es hat nämlich den Uebelstand, nicht recht egal auf die Zeuge aufzuziehen, wie mir von competenter Seite mitgetheilt wurde. Trotzdem wird dieses Wasserblau, besonders von der oben genannten grösseren Färberei, bereits stark consumirt; es scheint, als ob dieses Fabrikat sich ganz gut verwenden liesse, wenn man seine wässerige Lösung mit einer alkoholischen Lösung von gewöhnlichem *Bleu de Lyon* mischt. Für Baumwollenfärber ist es nicht verwendbar, da es merkwürdigerweise auf baumwollene Waaren schwer auffärbt, während es sich auf wollenen Zeugen blitzschnell befestigt. Möglich, dass bei weiterer Vervollkommnung dieses Blau von Bedeutung wird. Bei der Schönheit und Reinheit des Lachmann & Breuninger'schen Productes ist anzunehmen, dass dasselbe auf einem anderen Wege, als dem gewöhnlichen, durch Behandlung von *Bleu de Lyon* mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt wird.

Der von Gaultier de Claubry vorgeschlagene Weg, Anilinblau und überhaupt Anilinfarben durch Seifenwurzelextract aufzulösen, hat in der Praxis keinen Eingang gefunden, und es giebt daher der Alkohol noch immer das ausschliessliche Lösungsmittel ab, wenn man die verhältnissmässig geringe Anzahl von Färbereien nicht in Anschlag bringt, die gegenwärtig wasserlösliches Anilinblau und nicht mehr das gewöhnliche *Bleu de Lyon* verwenden.

*) Dingl. polyt. Journ. 1865, Bd. 176, S. 323.

IX.

Ueber die Einwirkung des Oxaläthers auf den Harnstoff.

Von

Prof. H. Hlasiwetz.

(A. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Decbr. 1864.)

Nach den ausgezeichneten Untersuchungen Strecker's „über die Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Caffeïn und Kreatinin“*) und Baeyer's „über die Harnsäuregruppe**)“, hat man Grund, die Parabansäure als Carbonyloxamid oder Oxalylcarbamid $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ zu betrachten, und diese Auffassung müsste, scheint es, leicht einen synthetischen Beweis zulassen.

Ist der Harnstoff wirklich, wie vielfach behauptet wird, und wie auch Baeyer annimmt $\left.\begin{matrix} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, so wäre in ihm eine Substitution von H_2 durch das Radical der Oxalsäure nach dem Schema wahrscheinlich:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Harnstoff.}} + \underbrace{\begin{matrix} C_2O_2 \\ 2\,C_2O_5 \end{matrix}\Big\} O_2}_{\text{Oxaläther.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} CO \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Parabansäure.}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right)}_{\text{Alkohol.}}$$

Es schien nicht ohne Interesse, diese Annahme durch den Versuch zu prüfen, und Herr Graf A. Grabowski hat denselben auf meine Veranlassung mit folgendem Resultate ausgeführt.

Harnstoff und Oxaläther wurden in den Mengenverhältnissen, wie sie das Schema verlangt, in Glasröhren eingeschmolzen und auf 125° erhitzt.

Nach einer Stunde waren die Harnstoffkrystalle aufgelöst und die Röhre enthielt zwei flüssige Schichten, deren untere beim Erkalten wieder zu Krystallen erstarrte.

Beim Aufbrechen der Röhre entwich etwas Gas, das

*) Annal. d. Chemie 118, S. 151.

**) Dies. Journ. 90, 337 u. 96, 279.

schwach nach Blausäure roch; die obere Schichte liess auf Zusatz von Wasser noch viel unzersetzten Oxaläther fallen. Die Röhre wurde darum nochmals zugeschmolzen und ihr mehrere Stunden hindurch 135—140° gegeben.

Ihr Inhalt bestand nun aus einer festen, bräunlich gefärbten Substanz, und einer lichtgelben, mit Wasser mischbaren Flüssigkeit, die beim Destilliren etwas Alkohol gab und aus der beim Erkalten gelblich gefärbte Krystalle anschossen. In dem gasförmigen Theil fand sich auch Kohlensäure.

Die ausgeschiedene feste Substanz erwies sich als etwas gefärbtes Oxamid. Sie gab mit Schwefelsäure erhitzt Kohlenoxydgas, mit Kali gekocht, Ammoniak und Oxalsäure, und enthielt im Mittel von zwei Bestimmungen 31,6 p.C. Stickstoff (Die Rechnung verlangt 31,8 p.C.)

Die erhaltenen Krystalle (in deren Mutterlaugen sich etwas oxalsaures Ammoniak fand), wurden mit Thierkohle entfärbt und mehrmals umkrystallisirt.

Sie waren nadelförmig, in kaltem Wasser schwer, in heissem vollständig löslich, kaum löslich in kaltem, völlig in siedendem Alkohol.

Sie reagirten neutral, und ihre Lösung wurde von Metallsalzen nicht gefällt. Mit Kalilauge in einem Destillirapparat gekocht, entwickelte sich Ammoniak, und das Destillat mit Pottasche entwässert, gab bei nochmaliger Destillation Alkohol.

In einem Rohr erhitzt sublimirte der Körper weiss und wollig an. Auf Platinblech geschmolzen, entwich ein mit röthlichblauer Flamme brennender Dampf.

Die Analyse gab im Mittel dreier Bestimmungen C 36,4; H 6,4; N 21,4, und führte zur Formel des *allophansauren Aethyls* $C_4H_8N_2O_8$ (berechnet C 36,3; H 6,0; N 21,2); womit auch die Eigenschaften und das Verhalten des Körpers völlig übereinstimmen.

Die Reaction zwischen Harnstoff und Oxaläther findet daher ihren Ausdruck in der Gleichung:

$$\underbrace{2\,CH_4N_2O}_{\text{Harnstoff.}} + \underbrace{C_6H_{10}O_4}_{\text{Oxaläther.}} = \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Oxamid.}} + \underbrace{C_4H_8N_2O_3}_{\text{Allophans. Aethyl.}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol.}}$$

und es wäre demnach zu versuchen, ob sich nicht die alte

Gerhardt'sche Formel $(\overline{C}_2\overline{O}_2\overline{C}N,H)\left\{\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}\overline{O}$, nach welcher die Parabansäure Cyanoxaminsäure wäre, leichter durch eine Synthese verificiren liesse.

X.

Ueber das Catechu und das Catechin.

Von

Prof. H. Hlasiwetz.

(Sitzungsber. d. Wiener Akad. Decbr. 1864.)

Rohes Catechu sowohl, wie auch das daraus dargestellte Catechin liefert, wenn man es in dem Verhältnisse von 1 : 3 mit Kalihydrat schmilzt, Protocatechusäure und Phloroglucin.

Herr J. Malin, welcher den Versuch ausgeführt hat, trennte die beiden Zersetzungsproducte nach dem Verfahren, welches beim Maclurin befolgt wurde. (dies. Journ. **90**, 448 und **94**, 65). Die Analyse derselben gab:

$\overline{C}_7H_6\overline{O}_4$ Protocatechusäure		gefunden	$\overline{C}_6N_6\overline{O}_3$ Phloroglucin		gefunden.
C	54,5	54,2	C	57,1	56,7
H	3,9	3,9	H	4,8	4,9.

(Die Präparate waren bei 100° getrocknet.

Die Protocatechusäure hatte dabei 10,8 p.C., das Phloroglucin 22,4 p.C. Wasser verloren. Die Rechnung verlangt für das erstere 10,5, für das zweite 22,3 p.C.)

Kraut und van Delden, denen man die letzte Untersuchung über das Catechin verdankt (Annal. d. Ch. **128**, S. 285), fanden die Protocatechusäure gleichfalls, nicht aber auch das Phloroglucin.

Sie stellen nach zahlreichen neuen Analysen die Formel $C_{24}H_{12}O_{10}$ für das Catechin auf, und sagen am Schlusse ihrer Abhandlung:

„Das Catechin enthält den Atomencomplex des Brenzcatechins zweimal, oder, wie uns wahrscheinlich dünkt, den Atomencomplex des Brenzcatechins neben dem der Pyrogallussäure."

Hat nun auch das Phloroglucin dieselbe empirische Formel

wie die Pyrogallussäure, so erklärt die Kraut und van Delden'sche Catechinformel doch nicht ungezwungen genug den, wie es scheint, sehr einfachen Zersetzungsvorgang.

Ausser einigen Bleisalzen sind Verbindungen des Catechins, die seiner Formel zur Controle dienen könnten, nicht bekannt, und so ist es wohl nicht unzulässig, auf Grund der vorhandenen Analysen eine neue vorzuschlagen, die wenigstens mit dem Zerfallen desselben im Einklang steht.

Der letztern Anforderung entspricht sehr gut die Formel $C_{38}H_{18}O_{16}$.

Das Schmelzen mit Kali, welches unter einer Entwicklung von Wasserstoff verläuft, und also ein Oxydationsvorgang ist, würde dann die Spaltung bewirken:

$$\underbrace{C_{38}H_{18}O_{16}}_{\text{Catechin.}} + 4\,O = \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechusäure.}} + \underbrace{2(C_{12}H_6O_6)}_{\text{Phloroglucin.}}$$

Die folgende Zusammenstellung lässt die Rechnung mit den Versuchen vergleichen.

$C_{38}H_{18}O_{16}$	Zwenger	Svanberg	Kraut und van Delden			Neubauer	
C — 61,3 —	61,36 —	61,66 —	61,05 —	61,10 —	60,80 —	61,18 —	61,33
H — 4,8 —	4,83 —	4,72 —	4,91 —	5,18 —	5,00 —	5,10 —	5,04

$C_{38}H_{18}O_{16} + HO$		Kraut und van Delden
C — 59,9		60,00 — 60,53
H — 4,9		5,13 — 5,08
$C_{38}H_{18}O_{16} + 2\,HO$		Zwenger
C — 58,5		58,64
H — 5,1		5,06
$C_{38}H_{18}O_{16} + 3\,HO$		Hagen
C — 57,1		56,8
H — 5,2		5,2
$C_{38}H_{18}O_{16} + 5\,HO$		Delffs
C — 55,4		54,2
H — 5,4		5,4
$C_{38}H_{18}O_{16} + 6\,HO$		Kraut und van Delden
C — 53,3		53,11 — 53,48
H — 5,6		5,84 — 5,65
$C_{38}H_{18}O_{16} + 7\,HO$	Neubauer	Kraut und van Delden*)
C — 52,4	52,62	— 52,51
H — 5,7	6,09	— 5,99.

*) Mittel zahlreicher Analysen.

Die höchsten für das Catechin von Neubauer, Svanberg und Zwenger gefundenen Zahlen lassen sich mit der Formel $C_{38}H_{18}O_{16} - HO$ vereinigen.

$C_{38}H_{17}O_{15}$	Neubauer	Svanberg	Zwenger
C — 62,5	— 62,54	— 62,44	— 62,53 — 62,38
H — 4,7	— 5,17	— 5,16	— 4,72 — 4,78.

Sie beziehen sich auf, bei 100° anhaltend getrocknete Substanzen, wozu Neubauer bemerkt (Annal. d. Ch. **96**, 348): „Setzt man die Catechusäure über diesen Punkt hinaus (d. h. länger als hinreichend ist, dass die lufttrockene Substanz bei 100° eben keinen Gewichtsverlust mehr erfährt) einer Temperatur von 100° aus, so beginnt nach und nach Zersetzung. Die Masse wird gelb, zuletzt bräunlich und damit steigt auch der Gewichtsverlust".

Der Gewichtsverlust, den lufttrockenes Catechin erleidet ist von Neubauer, Kraut und v. Delden je nach der Dauer des Trocknens zu 14,5 bis 16 p.C. gefunden worden.

Die Rechnung verlangt, wenn aus $C_{38}H_{18}O_{16} + 4HO$ die Substanz $C_{38}H_{17}O_{15}$ wird, 14,2 p.C.

An dieses wasserärmere Product schliesst sich, seiner Zusammensetzung nach, das *Catechuretin* an, welches man als $C_{38}H_{18}O_{16} - 4HO$ betrachten kann.

$C_{38}H_{14}O_{12}$	Kraut und van Delden
C — 67,2	— 67,15
H — 4,1	— 4,64.

Das Bromcatechuretin wäre dann $C_{38}H_8Br_6O_{12}$ (gefundener Bromgehalt 60,3 p.C.; berechneter 59,1 p.C).

Der Niederschlag, den Bleiessig in Catechinlösung hervorbringt und den Hagen untersucht hat, scheint zu sein:

$C_{38}H_{16}Pb_2O_{16} + 4\,PbO,HO.$		Hagen
C	— 21,5	— 22,0
H	— 1,8	— 1,8
PbO	— 62,9	— 62,1.

Neubauer hat den Niederschlag analysirt, der durch neutrales essigsaures Bleioxyd in Catechinlösung entsteht. Er sagt übrigens von demselben:

„Die Verbindung ist so wenig beständig, dass es nicht gelingt, dieselbe weiss zu erhalten. Nach dem Trocknen

hatte sie eine braune Farbe, und es ist daher der Kohlenstoffgehalt der Analysen zu hoch ausgefallen" (Annal. **96**, S. 350).

Die nächste, wenn auch mit den gefundenen Zahlen schlecht stimmende Formel dafür wäre $C_{38}H_{16}Pb_2O_{16} + 2\,PbO,HO$

	berechnet		gefunden
C	— 27,8	—	26,3
H	— 2,2	—	1,9
PbO	— 54,1	—	57,4.

Wahrscheinlich war ihr etwas von der basischeren Verbindung Hagen's beigemischt.

Kraut und v. Delden drücken, weil ihrer Formulirung nach das Catechuretin und die Piperinsäure Strecker's isomer erscheinen, die Vermuthung aus, die beiden Körper möchten eine ähnliche Constitution besitzen.

Die Piperinsäure gibt inzwischen, wie ich mich überzeugt habe, kein Phloroglucin.

Das Catechin ist nun schon die dritte Substanz, welche beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure und Phloroglucin liefert. Es schliesst sich demzufolge enge an das Maclurin (Moringerbsäure) und das Quercetin an.

Kino.

Da man in dieser Drogue Catechin gefunden hat, so musste man mit Wahrscheinlichkeit bei der Behandlung mit Kali auch Phloroglucin daraus erhalten. In der That war das der Fall, und zwar gibt unter allen mir bisher als Phloroglucin liefernd bekannten Materialen das Kino von diesem Körper die wohlfeilste Ausbeute.

100 Grm. Kino gaben 12 Grm. Phloroglucin.

XI.

Ueber einige Nitrile.

Dr. C. Engler hat zum Gegenstand von Untersuchungen die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile gemacht und dabei die physikalischen Eigenschaften, namentlich die Siedepunkte derselben, ermittelt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **133**, 137).

Acetonitril. Diese Verbindung wurde durch Destillation des Acetamids mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten, indem man das zuerst erhaltene Destillat nochmals so behandelte und schliesslich über Magnesia und geschmolzenes Chlorcalcium rectificirte. Dieses Präparat besass den Siedepunkt = 77,6°. Wenn aber Acetonitril aus methylschwefelsaurem Baryt und Cyankalium dargestellt wurde, hatte es den Siedepunkt 72,7°, nachdem es mit Wasser gewaschen, mit Salpetersäure versetzt und über Magnesia und Chlorcalcium entwässert war. Dieser niedrige Siedepunkt stimmt mit dem von Kopp angegebenen (71,5°) nahe überein und es muss dieses ein wahrscheinlich durch Methylalkohol verunreinigtes Acetonitril gewesen sein, denn es enthielt auch 3 p.C. weniger Kohlenstoff und 1 p.C. mehr Wasserstoff, als die Rechnung verlangt. Nach wiederholter Rectification, Behandeln mit Salpetersäure und Quecksilberoxyd, steigerte sich sein Siedepunkt bis zu dem Grade, den das aus Acetamid und Phosphorsäure bereitete, besitzt.

Die beiden auf verschiedene Art dargestellten Acetonitrile zeigen auch ein etwas verschiedenes Verhalten gegen Brom, insofern das aus Acetamid gewonnene erst beim Erwärmen, das andere schon bei gewöhnlicher Temperatur von Brom angegriffen wurde.

Wenn überschüssiges Acetonitril (etwa 6 Th.) mit 1 Th. Brom behandelt und der Ueberschuss nach vollendeter Einwirkung abdestillirt wird, so setzt sich auf dem Kühlrohr ein weisses Sublimat ab, welches sehr leicht Feuchtigkeit anzieht und sich zersetzt, bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt und bei 65° sublimirt, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und aus $C_4H_3NBr_2$ besteht, also das Bromür des Acetonitrils ist.

Mit Wasser entwickelt dieses Bromür Bromwasserstoff und hinterlässt einen weissen krystallinischen Körper $C_{12}H_7N_2Br_3O_4$ (s. u.) neben Salmiak, essigsaurem Ammoniak und Acetamid.

Propionitril. Durch Behandlung von Propionamid mit wasserfreier Phosphorsäure erhielt der Verf. ein Präparat, welches nach gehöriger Reinigung den Siedepunkt 97,6—98,1° besass. Das aus ätherschwefelsaurem Baryt und Cyankalium bereitete hatte einen Siedepunkt zwischen 85° und 95° und

bekam erst durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure den höheren richtigen.

Von Brom wird es sogleich angegriffen, es scheidet sich Bromammonium nebst einer krystallinischen Verbindung ab und die Mutterlauge giebt bei Zusatz von Wasser eine ölartige Flüssigkeit.

Benzonitril geht nicht so leicht eine Verbindung mit Brom ein. Doch konnte der Verf. ein krystallinisches Sublimat erhalten, dessen Bromgehalt mit der Formel $C_{14}H_5NBr_2$ hinreichend übereinstimmt. Auch diese Verbindung ist sehr zerfliesslich. Die an der Luft zerflossene Masse giebt über Schwefelsäure wieder Krystalle, aber von anderen Eigenschaften.

Gleichzeitig bildet sich bei der Darstellung obiger Verbindung ein Monobromür $C_{14}H_5NBr$, welches aus Aether und Alkohol in kleinen nadelförmigen Krystallen erhalten werden kann. Werden diese mit Kalk trocken erhitzt, so setzt sich in dem Retortenhals ein weisses Sublimat ab, welches die Zusammensetzung des Kyaphenins $3C_{14}H_5N$ hat. Dieses löst sich wenig in Alkohol und Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, in concentrirter Schwefelsäure zu einer Sulfosäure und in rauchender Salpetersäure zu einem Nitroproduct. Unzersetzt lässt es sich nicht sublimiren, sondern es bildet sich dabei immer etwas flüssiges Benzonitril.

Die leichte Zersetzbarkeit des Benzonitrilmonobromürs (schon bei 150—160°) in Kyaphenin und Brom giebt den Schlüssel für die Zusammensetzung eines krystallinischen Körpers, der durch Einwirkung von Wasser auf das Product der Einwirkung von Brom auf Benzonitril entsteht und aus einem Gemenge von Benzonitrilmonobromür und Kyaphenin besteht.

Jodverbindungen der Nitrile gelangen dem Verf. nicht darzustellen.

XII.

Azodracylsäure und Hydrazodracylsäure.

In der Absicht, zu erforschen, ob die mit der Nitrobenzoësäure isomere Nitrodracylsäure dieselben Reductionsproducte

liefert, wie sie Strecker aus ersterer darstellte (s. dies. Journ. **91**, 132.) hat E. A. O. Bilfinger jene Säure demselben Process unterworfen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **135**, 152.)

Zuvor überzeugte sich der Verf., ob die aus den Nebenproducten der Anilinfabriken bei der Verarbeitung toluolhaltigen Benzins gewonnene Nitrosäure in der That die Nitrodracylsäure sei, indem er ihr Natron- und Kalksalz untersuchte. Das Natronsalz, welches in grossen, leicht löslichen, gelblichen, verwitternden Prismen krystallisirt war, hatte genau die Zusammensetzung des isomeren nitrobenzoësauren Natrons $C_{14}H_4(NO_4)NaO_4 + 6\dot{H}$, aber seine Krystalle sind, obwohl zu demselben (1 und 1 gliedrigen) System gehörend doch von denen des nitrobenzoësauren durch die Spaltbarkeit parallel einer der Endflächen verschieden. — Der nitrodracylsaure Kalk, welcher gelbliche, grosse, leicht verwitternde Tafeln bildet $C_{14}H_4(NO_4)CaO_4 + 8\dot{H}$, unterscheidet sich von dem nitrobenzoësauren durch den Mehrgehalt von 6 At. Krystallwasser.

Azodracylsäure. Bei der Behandlung einer concentrirten wässerigen Lösung des nitrodracylsauren Natrons mit Natriumamalgam fand Wärmeentwicklung aber keine Gasentwicklung statt und die goldgelbe Lösung enthielt eine krystallinische Ausscheidung. Letztere wurde nach Abfiltriren der Lösung wieder in Wasser gelöst, und mit Salzsäure vermischt, wobei die Azodracylsäure als flockiger fleischfarbener Niederschlag sich absetzte. Mit Wasser gewaschen und getrocknet bildet sie ein unkrystallinisches Pulver, welches bei 130° nichts verliert, höher erhitzt schmilzt und dann unter Ausstossen eines gelben Rauchs verkohlt. In Wasser, Weingeist und Aether löst sie sich nur unbedeutend, in concentrirter Schwefelsäure unverändert mit gelber Farbe, in Alkalien leicht mit orangegelber Farbe.

Die Zusammensetzung $C_{14}H_5NO_4$ der bei 100° getrockneten Säure unterscheidet sich von der bei gleicher Temperatur getrockneten Azobenzoësäure $(C_{14}H_5NO_4)_2 + \dot{H}$ durch den Mindergehalt von $^1/_2$ Aeq. Wasser.

Die Alkalisalze der Azodracylsäure sind in Wasser leicht, die der andern Metalloxyde meist schwer löslich.

Das *Natron*salz ist schwer in guten Krystallen zu erhalten, ist leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether löslich.

Das *Ammoniak*salz $C_{14}H_4N(NH_4)O_4 + \dot{H}$ bildet schöne orangegelbe seideglänzende Nadeln, die sich wenig in Alkohol und Aether lösen, und weniger als das azobenzoësaure in Wasser.

Das *Baryt*salz, $C_{14}H_4N\,Ba\,O_4$, fällt als fleischrothes Pulver, welches sich ein wenig in Wasser mit gelber Farbe, fast gar nicht in Aether und Weingeist löst. Es unterscheidet sich durch seine Unkrystallisirbarkeit und Abwesenheit des Krystallwassers vom azobenzoësauren Salz.

Das *Silber*salz, $C_{14}H_4N\,Ag\,O_4$, ist ein schmutzig fleischfarbenes Pulver isomer mit dem azobenzoësauren, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löslich in Ammoniak mit goldgelber Farbe. In höherer Temperatur schmilzt es und verpufft.

Aus dem Silbersalz der folgenden Säure erhält man es in kleinen gelben Nadeln.

Hydrazodracylsäure. Durch Kochen des azodracylsauren Natrons in Natronlauge und Zusatz von Eisenvitriol bildet sich Hydrazodracylsäure, welche aus dem Filtrat, wenn dieses in Salzsäure fliesst, als gelblich-weisser Niederschlag sich abscheidet.

Mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet bildet sie ein hellfleischfarbenes Pulver, welches in Wasser fast gar nicht, in kochendem Weingeist nur spärlich löslich ist, aus letzterem jedoch in farblosen Krystallen erhalten werden kann. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grünlicher Farbe, Zusatz von Wasser fällt sie unverändert.

Die bei 100° getrocknete Säure $C_{14}H_6NO_4$ ist isomer mit der Hydrazobenzoësäure, bildet mit wässrigen Alkalien gelbliche Lösungen, die an der Luft schnell dunkler werden und in azodracylsaure Salze übergehen.

Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Chlorbaryum einen weisslichen an der Luft fleischroth werdenden Niederschlag, mit Silbersalzen einen anfangs wenig gefärbten, der aber beim Erwärmen sofort sich schwärzt und unter Abscheidung von Silber in azodracylsaures Silber übergeht.

Anmerkung Strecker's. Die Azodracylsäure Bilfinger's hat die grösste Aehnlichkeit mit der von Zinin aus dem Desoxybenzoën durch Nitrirung und Behandlung mit Kalitinctur dargestellten Azobenzoësäure und es scheinen beide identisch zu sein.

XIII.

Derivate des Acetons und deren Zusammenhang mit Allylverbindungen.

Obwohl das Aceton jetzt fast allgemein als die Combination des Acetyls mit dem Methyl angesehen wird, so scheinen doch die Kohlenstoffatome beider Radicale hier so innig verbunden zu sein, dass die letzteren auf einfache Weise nicht wohl wieder auseinander gerissen werden können. Vielmehr ist deren Zusammenhalt so innig, dass auf eine gar nicht gewaltsame Art aus dem Aceton ein Kohlenwasserstoff mit C_6 dargestellt werden kann, der identisch mit Sawitsch's Allylen ist. Dies haben G. Borsche und R. Fittig in folgender Weise erreicht (Ann. d. Chem. und Pharm. **133**, 111). Sie verwandelten das Aceton in Bichloraceton und dieses wieder in ein Bichlorid, welches durch Natrium in Chlornatrium und Allylen zerfiel. Das Speciellere der Experimente war in Kurzem folgender Gang, bei welchem einige bisher noch nicht bekannte Verbindungen gewonnen wurden.

Bichloraceton. Um zunächst diese Verbindung zu bereiten, leiteten die Verf. Chlorgas bei zerstreutem Sonnenlicht in Aceton so lange noch Absorption statt fand und bis die Flüssigkeit gelbgrün geworden war, erhitzten darauf mit vorgelegtem aufrecht stehenden Kühler bis zur Entfernung der Salzsäure, welche das kalte mit Chlor behandelte Aceton sehr reichlich aufgelöst enthält, und reinigten durch fractionirte Destillation, indem sie das bei 120° Uebergehende sammelten.

Das Bichloraceton riecht angenehm ätherisch (nicht Thränen reizend) und kocht constant bei 120°. Es bestand aus $C_6H_4Cl_2O_2$, und ist das einzige Product, welches die Verf.

bei Einwirkung des Chlors auf Aceton unter verschiedenen Umständen erhielten.

Bichloracetonchlorid. So nennen die Verf. diejenige Verbindung, welche aus dem Bichloraceton durch Phosphorchlorid (PCl_5) entsteht. Es ist zu deren Darstellung längeres Kochen im Kolben mit aufrechtem Kühler erforderlich und dennoch wird nie die ganze Menge Bichloraceton umgewandelt. Bei der Destillation sammelt man das zwischen 150—155° Uebergehende und rectificirt dieses mehrmals, wobei zuletzt eine Flüssigkeit von constant 153° Siedepunkt resultirt. Diese ist das Bichloracetonchlorid, ein farbloses Oel von nicht unangenehmem Geruch, 1,47 spec. Gew. bei + 13° und der Zusammensetzung $C_6H_4Cl_4$. Es raucht nicht an der Luft, brennt mit russender Flamme und ist wesentlich verschieden sowohl von dem isomeren Bichlorpropylenchlorür (Cahours) als dem isomeren Stoff den Pfeiffer aus Reboul's $C_6H_4Cl_2$ durch Behandlung mit Chlor darstellte (Darüber spätere Mittheilungen).

Das Rohproduct von der Bereitung des Bichloracetonchlorids enthält noch ein anderes Chlorsubstitut, welches bei 195° siedet und aus $C_6H_3Cl_5$ besteht; offenbar verdankt diess seine Entstehung einer kleinen Menge beigemengt gewesenen Bichloracetons.

Isotrichlorpropylen. Behandelt man alkoholische Lösungen von Bichloracetonchlorid mit festem Kalihydrat, wobei sehr heftige Einwirkung statt fand, so scheidet sich sofort eine Flüssigkeit ab, die entwässert und wiederholt fractionirt constant bei 115—116° siedet, aus $C_6H_3Cl_3$ besteht, angenehm aromatisch riecht, süss und brennend schmeckt und bei 14° spec. Gew. = 1,387 hat. Es ist also diese Verbindung isomer mit dem dreifach gechlorten Propylen Cahours; da aber die Verf. keinen Vergleich mit den Eigenschaften des letztern anstellen konnten, also über etwaige Identität beider Verbindungen unsicher sind, haben sie die ihrige vorläufig Isotrichlorpropylen genannt.

Aus dem Trichloracetonchlorid erhielten sie auf analoge Weise ein bei 165° siedendes Zersetzungsproduct von der Zusammensetzung des einfach gechlorten Propylens $C_6H_2Cl_4$.

Lässt man trocknes Chlor auf Bichloracetonchlorid und Isotrichlorpropylen wirken, so bildet sich (anscheinend aus beiden Verbindungen derselbe) feste Körper, welcher in Alkohol leicht löslich ist und daraus in Schneeflocken ähnlichen Prismen krystallisirt. Höchst wahrscheinlich besteht er aus C_6H_3Cl, Cl_4, konnte aber nicht ganz rein erhalten werden.

Allylen. Das in der vierfachen (Volum) Menge von Toluol, Cumol etc. gelöste Bichloracetonchlorid wird durch Natrium bei gelinder vorsichtig geleiteter Erwärmung in Chlornatrium und ein Gas von allen Eigenschaften des Allylens zersetzt. Die Verf. leiteten dasselbe zuerst durch einen leeren abgekühlten Ballon, dann einmal durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, ein anderes Mal durch Brom. Im ersten Fall entstand die von Sawitsch beschriebene zeisiggelbe Allylenkupfer-Verbindung, welche in gelinder Wärme explodirte, auf Brom sich entzündete und mit Salzsäure ein eigenthümlich riechendes Gas gab. Im zweiten Fall erhielt man ein schweres farbloses Oel, welches bei der Destillation zu Dreiviertel zwischen 130°—145° überging und daraus ein Product 130°—131° constantem Siedepunkt und der Zusammensetzung des *Allylenbibromürs* $C_6H_4Br_2$ lieferte. Dieses war unlöslich in Wasser von aromatischem süsslichen Geruch und Geschmack, und bei 15° von 2,00 spec. Gew. (Oppenheim giebt nämlich für diese Verbindung 132° Siedepunkt und 2,05 spec. Gew. bei 0°.)

Das Allylenbibromür unterscheidet sich von den zwei ihm isomeren Verbindungen durch den Siedepunkt, denn Reboul's zweifach bromwasserstoffsaurer Glycidäther siedet bei 153°, Cahours zweifach gebromtes Propylen bei 120°.

Im Dunkeln nimmt das Allylenbibromür noch 2 Atom Brom auf und liefert eine farblose Flüssigkeit $C_6H_4Br_4$, die bei der Destillation sich zerlegt.

Man sollte demnach das Bichloracetonchlorid für das wahre Tetrachlorid des Allylens halten. Aber die Verf. wagen es für jetzt doch noch nicht entschieden auszusprechen.

Die Versuche aus dem Bichloraceton durch Jodkalium ein Bijodaceton zu gewinnen, missglückten. Es trat dabei stets tiefere Zersetzung ein, bei welcher theils Geruch nach Acrolein, *theils nach Acetamid* auftrat, wenn man das dabei

resultirende schwarze Oel mit Ammoniak behandelte. Als ein constantes Product dieser Zersetzung zeigte sich aber Jodoform.

XIV.

Ueber die Zusammensetzung der Schwefelsäure-Harnsäure und ihr Verhalten bei Temperaturen über 100° C.

Von

Dr. Julius Löwe.

Diese bekanntlich von J. Fritzsche entdeckte und beschriebene Verbindung (s. dies. Journ. Bd. **14**, S. 243) gewinnt man: durch Auflösen von Harnsäure in warmer concentrirter Schwefelsäure, wo beim Erkalten alsdann die Verbindung in derben ziemlich grossen Krystallen anschiesst. Ich stellte sie dar, indem ich zu bei 100° C. getrockneter reiner in einer Glasschaale befindlicher Harnsäure nach und nach so lange bleifreie englische Schwefelsäure unter Erhitzen auf dem Wasserbade gab, als sich noch Harnsäure ungelöst vorfand und zuletzt die kleinsten Spuren derselben in der heissen Schwefelsäure verschwunden waren. Die Schale mit dem klaren heissen Inhalte wurde dann zur langsamen Krystallisation der Schwefelsäure-Harnsäure an einen ruhigen Ort unter den Exsiccator gestellt, wo nach einigen Tagen der ganze Boden der Glasschale mit einer reichen derben Krystallmasse bedeckt war, über welche sich der grösste Theil der überschüssigen stets noch aufgelöste Harnsäure haltenden Schwefelsäure gestellt hatte. Die Schale wurde nach Beendigung der Krystallisation mittelst eines Holzträgers unter dem Exsiccator schief auf ein Becherglas gestellt, damit durch mehrere Tage der grösste Theil der überschüssigen Schwefelsäure von den Krystallen abtropfen konnte. Nachdem dieselben auf diese Art so ziemlich von aller Mutterlauge befreit erschienen, vertheilte ich die Krystallmasse in 2 Portionen schnell auf poröse Thonstücke (Thoncylinder galvanischer Batterien) und während diese so 6 Wochen unter dem Exsiccator, unter mehrmaliger schneller Wechslung der porösen

Unterlage, verharrten, und nach Ablauf genannter Zeit völlig trocken erschienen, wurden Stücke von jeder Portion in Zwischenräumen von acht Tagen auf nachstehend verzeichnete Art einer Analyse unterworfen.

Portion I.

1,5976 Grm. der zwischen gut schliessenden Uhrgläsern gewogenen Krystalle wurden in einem Becherglase mit destillirtem Wasser übergossen und nach einiger Zeit die in Wasser unlösliche Harnsäure auf einem bei 100° C. getrocknetem und unter Verschluss gewogenen Filter gesammelt und hier mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das saure Filtrat bei einer Temperatur von 16° C. 150 C.C. betrug. Die so von der Schwefelsäure befreite Harnsäure ward dann bei 100° C. längere Zeit im Luftbade getrocknet und sobald die letzten Wägungen constant blieben, ihr Gewicht festgestellt. Mit Addition des von Neubauer angegebenen Löslichkeits-Numerus der Harnsäure für 150 C.C. Wasser ergab sich die Totalmenge der

Harnsäure = 0,7256 Grm.
p.C. = 45,418.

Die 150 C.C. des sauren Filtrates wurden in ein Becherglas entleert, mit kaustischem Ammoniak schwach übersättigt und der Ueberschuss des letzteren, neben Schwefelsäure stehend, entfernt. Mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert, ward die Lösung nun mit Chlorbaryum in schwachem Ueberschusse versetzt und nach 24stündigem Stehen an einem warmen Orte der schwefelsaure Baryt auf einem Filter von bekanntem Aschengehalte gesammelt, gewaschen etc. etc.

Es wurde gefunden schwefelsaurer Baryt = 2,0340 Grm.

Enthält Schwefelsäure = 0,69827 Grm.
p.C. = 43,708 „
Diese bindet Wasser = 9,835 „
zu SO_3HO.

Somit wurde gefunden in 100 Theilen:

Harnsäure	=	45,418
Schwefelsäure	=	43,708
Wasser	=	9,835
		98,961

2) 1,200 Grm. der Krystalle unter denselben Bedingunge analysirt gaben:

Harnsäure = 0,5472 Grm.
p.C. = 45,600 „

Schwefelsaurer Baryt wurde gefunden = 1,527 Grm.

Enthält Schwefelsäure = 0,52421 Grm.
p.C. = 43,685 „
Diese bindet Wasser = 9,929 „
zu SO_3HO

Somit wurde gefunden in 100 Theilen:

Harnsäure	= 45,600
Schwefelsäure	= 43,685
Wasser	= 9,829
	99,114

Portion II.

3) Genommen wurden Krystalle = 1,0650 Grm.

Gefunden Harnsäure = 0,4746 Grm.
p.C. = 44,563 „

Schwefelsaurer Baryt wurde gefunden = 1,3806 Grm.

Enthält Schwefelsäure = 0,47395 Grm.
p.C. = 44,503 „
Diese bindet Wasser = 10,014 „

Somit wurde gefunden in 100 Theilen:

Harnsäure	= 44,563
Schwefelsäure	= 44,503
Wasser	= 10,014
	99,080.

4) Genommen wurden Krystalle = 1,4304 Grm.

Gefunden wurde Harnsäure = 0,6550 Grm.
p.C. = 45,791 „

Schwefelsaurer Baryt wurde gefunden = 1,8388 Grm.

Enthält Schwefelsäure = 0,63126 Grm.
p.C. = 44,131 „
Bindet Wasser = 9,930 „
zu SO_3HO.

Somit wurde gefunden in 100 Theilen:

Harnsäure	= 45,791
Schwefelsäure	= 44,131
Wasser	= 9,930
	99,852.

Das Wasser der Verbindung konnte nicht direct bestimmt werden, indem die Krystalle unter 100° C. keinen Gewichtsverlust erlitten, dagegen wenige Grade über 100° C. sich, wie ich später angeben werde, zersetzten, es wurde also aus der gefundenen Menge der Schwefelsäure berechnet. Zieht man in Betracht, dass sich die Verbindung nicht aus Wasser, absolutem Alkohol etc. ohne Zersetzung in freie Harnsäure und freie Schwefelsäure umkrystallisiren lässt und dass keine andere Reinigung der Krystalle, wie die erwähnte aus vorstehendem Grunde, zulässig ist, so dürfen die hier angegebenen Resultate der 4 Analysen unter solchen Umständen die nur zu wünschende Uebereinstimmung zeigen. Zieht man ferner aus diesen erlangten Zahlen das Mittel, so ergiebt sich für 100 Theile der Verbindung die procentische Zusammensetzung:

Harnsäure	=	45,343
Schwefelsäure	=	44,007
Wasser	=	9,902
		99,252.

Giebt man der Harnsäure die Formel = $C_{10}H_4O_6N_4$, so entspricht vorstehende Zusammensetzung der Formel:

$$C_{10}H_4O_6H_4\ 4(SO_3HO)$$

wie sich nachstehend ergiebt.

Aequivalent			In 100 Theilen	Gefunden
1 Aeq.	Harnsäure	= 168	46,153	45,343
4 „	Schwefelsäure	= 160	43,956	44,007
4 „	Wasser	= 36	9,891	9,902
		364	100,000	99,252

Fritzsche fand im Mittel aus 4 Analysen die procentische Zusammensetzung seiner dargestellten Krystalle, wie folgt

Harnsäure	=	28,65	30,18	berechnet.
Schwefelsäure	=	57,08	57,02	
Wasser	=	14,27	12,80	
		100,00	100,00	

Aus dieser Zusammensetzung entwickelt er die Formel

$$C_{10}H_4O_6N_4\ 8(SO_3HO).$$

Fritzsche selbst gibt zu, dass die Menge der Schwefelsäure und somit auch die des aus dieser berechneten Wassers zu hoch gefunden wurde, indem er sagt: dass nach der Berechnung auf 28,65 Harnsäure, 54,13 Schwefelsäure und

12,15 Wasser kommen *und demnach ein Ueberschuss von* 2,95 p.C. SO_3 *und* 2,12 p.C. *HO erhalten worden.*

Bei der schweren Reinigung der Krystalle ist es sonst leicht möglich, dass die von Fritzsche analysirte Verbindung nicht frei war von anhängender Schwefelsäure, welchen Uebelstand ich bemüht war durch öfteres Wechseln der porösen Thonunterlagen möglichst zu beseitigen.

Diese Schwefelsäure-Harnsäure besitzt, wie schon Fritzsche angegeben, die Eigenschaft aus der Luft schnell Feuchtigkeit anzuziehen, zu zerfliessen unter Zerfallen der Verbindung in freie Harnsäure und freie Schwefelsäure. Sie bedeckt sich zuerst in Folge dieser Eigenschaft mit vielen weissen Punkten, wird trübe und zuletzt weich und schmierig. Beim Erhitzen im Luftbade schmilzt sie ohne Gewichtsverlust zwischen 60 und 70° C. und erstarrt wieder beim Erkalten zu einer deutlich krystallinischen Masse. Steigert man die Temperatur des Luftbades nur auf 110—115° C. so färbt sich die Flüssigkeit gelblich und es entwickeln sich aus der flüssigen Masse eine reiche Menge von Gasblasen, welche auf jodsaures Kali haltenden Stärkekleister unter Bläuung desselben reagiren und auf diese Art das Auftreten von schwefliger Säure feststellen. Als 1,853 Grm. der Verbindung dieser Temperatur nur 3—4 Stunden ausgesetzt wurden, gab der tiefgelbe Rückstand nach der Behandlung mit Wasser etc. wie oben angegeben, 41,000 p.C. Harnsäure und 43,150 p.C. Schwefelsäure. Dabei war das saure Filtrat deutlich gelb gefärbt. Eine ähnliche Quantität 12 Stunden dieser Temperatur ausgesetzt, verhielt sich ganz auf dieselbe Weise, die anfangs dünnflüssige Masse wurde unter Entweichen von schwefliger Säure immer zähflüssiger und nach Ablauf genannter Zeit erstarrte sie beim Erkalten zu einer fast orangegelben Masse, welche ihr deutliches krystallinisches Gefüge verloren hatte. Beim Behandeln des festen Rückstandes mit kaltem Wasser erhielt man ein gelbliches Filtrat, während der grössere Theil der anfänglichen Masse mit der Farbe des Ammoniumplatinchlorids ungelöst zurückblieb. Digerirt man den letzteren mit kochendem Wasser, so färbt sich dasselbe tiefgelb und nimmt einen *grösseren* Theil des Rückstandes auf; das heisse saure

Filtrat färbt sich beim Erkalten und setzt tiefgelbe Krystalle ab, die unter dem Mikroskope sich als Säulen mit pyramidaler Zuspitzung zu erkennen gaben, ähnlich den Formen, unter denen die Harnsäure sowie das Hypoxanthin sich hier zeigen. Beim Abdampfen eines Theiles besagter Krystalle auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure blieb ein tiefgelber Rückstand, der beim Befeuchten mit Ammoniak und Verdunsten auf dem Wasserbade mehr orangegelb gefärbt erschien, umsäumt oft mit einem tief rothen Ringe von der Farbe, wie ihn die Harnsäure unter ähnlichen Verhältnissen gibt. Von kalter Salpetersäure wurde nur ein Theil ohne sichtbare Gasentwicklung aufgelöst, der andere blieb unaufgelöst mit hellerer Farbe zurück, beim Erwärmen hingegen trat Gasentwicklung ein.

Der in kochendem Wasser unlösliche Theil löste sich in heisser verdünnter Kalilauge und schied beim Ansäuern mit Salzsäure einen tiefgelben Niederschlag aus, der nicht, wie die Harnsäure unter ähnlichen Bedingungen die Eigenschaft zeigte in Kürze nach der Zersetzung mittelst Säure sich zu verdichten und deutlich krystallinisch zu gestalten. Unter dem Mikroskope bestand er aus einer gelblichen körnigen Masse, in welcher eine reiche Menge grosser hellgelber wie Wetzsteine geformte Krystalle eingelagert waren. Beim Behandeln und Abdampfen mit wenig Salpetersäure und Ammoniak blieb nur ein tiefgelber Rückstand ohne röthliche Umsäumung.

Diese Andeutungen genügen wohl, um erkennen zu lassen, dass tiefere Veränderungen der Schwefelsäure-Harnsäure und vorzugsweise der letzteren bei angegebenen Temperatur-Graden stattfinden, und dass sicherlich Oxydationen der Harnsäure hiebei eintreten, weil in allen Fällen das Auftreten der schwefligen Säure sich hier mit aller Sicherheit constatiren lässt. Welcher Art die Zersetzungen nun weiter sind, welche Producte ferner dabei auftreten, ob sich die Harnsäure in Verbindung mit Schwefelsäure als Schwefelsäure-Harnsäure bei der Temperatur von 110—115° C. ebenso verhält, wie Heintz gezeigt beim Erhitzten der Harnsäure mit überschüssiger Schwefelsäure bei 180° C., dieses

lässt sich natürlich mit so kleinen Mengen, der Verbindung — wie ich dieselben vorerst nur zum Zwecke der Ermittlung — ihrer Zusammensetzung dargestellt, nicht mit befriedigender — Sicherheit feststellen.

XV.

Notizen.

1) Darstellung einiger krystallisirter phosphorsaurer und arsensaurer Salze.

Von

H. Debray.

(Compt. rend. t. 59, p. 40.)

Es ist bekannt, dass die durch phosphorsaures Natron oder Ammoniak in den Metalllösungen erzeugten Niederschläge gelatinös und amorph sind und dass die entsprechenden Magnesia- und Kobaltverbindungen rasch in den krystallinischen Zustand übergehen. Diese Umwandlung der Phosphate ist weit häufiger, als man bisher annahm und die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass die amorphen Phosphate nicht absolut unlöslich in den salzhaltigen, sauren oder alkalischen Flüssigkeiten sind. Wenn nun durch Erniedrigung der Temperatur die Löslichkeit geringer wird, so scheidet sich ein Theil der gelösten Substanz in krystallinischer Form an den Gefässwänden oder selbst auf dem amorphen Niederschlag ab, während bei erhöhter Temperatur der amorphe Niederschlag sich viel leichter löst als die Krystalle. Durch ein wenn auch noch so geringes Wechseln der Temperatur kann man also die amorphe Substanz endlich ganz in Krystalle umwandeln.

Diese Umwandlung ist ähnlich der von Deville an amorphen Oxyden beobachteten, als diese in einem schwachen Chlorwasserstoffstrom erhitzt wurden. Es entstand dabei ein Chlorür und Wasser und durch letzteres wurde wieder das Oxyd regenerirt, jedoch im krystallinischen Zustand, in welchem es der Einwirkung des Chlorwasserstoffgases besser widersteht.

1) Salze der Magnesiagruppe mit überschüssigem Phosphat. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man oft nach

einigen Stunden, oft erst nach 2, 3 und mehreren Tagen folgende Doppelsalze im krystallisirten Zustande:

$$2\,MgO,NH_4O,PO_5 + 12\,HO$$
$$2\,CoO,NH_4O,PO_5 + 12\,HO$$
$$2\,NiO,NH_4O,PO_5 + 12\,HO$$
$$2\,ZnO,NH_4O,PO_5 + 2\,HO$$
$$2\,MnO,NH_4O,PO_5 + 2\,HO$$
$$2\,FeO,NH_4O,PO_5 + 2\,HO.$$

Bei ungefähr 80° liefern ausser dem Zink alle Krystalle mit 2 Aeq. HO; das Zinksalz hat die Formel $2\,ZnO,NH_4O,PO_5$.

Die in der Kälte gebildeten Phosphate von Magnesia, Kobalt und Nickel müssen als Doppelsalze von der allgemeinen Formel: $2\,(3RO,PO_5) + 3(NH_4O,PO_5) + 36\,HO$ angesehen werden, denn siedendes Wasser, welches ohne Wirkung auf die Salze mit 2 Aeq. HO ist, zersetzt sie in dreibasisches Metallphosphat und in Ammoniakphosphat und letzteres zerfällt in Ammoniak, welches entweicht und in saures Phosphat $NH_4O,2\,HO,PO_5$, welches bei dieser Temperatur beständig ist.

Diese schon von Chancel am Kobaltsalz beobachtete Spaltung ist jedoch nicht vollständig, indem das phosphorsaure Ammoniak, wenn es in genügender Menge vorhanden ist, die dreibasischen Phosphate in Salze von der Formel $2\,RO,NH_4O,PO_5 + HO$ umwandelt. Desshalb enthalten die bei Zersetzung der 12 HO enthaltenden Phosphate durch kochendes Wasser entstehenden dreibasischen Phosphate von Magnesia, Kobalt und Nickel immer noch eine gewisse Menge Ammoniak, haben also keine bestimmte Zusammensetzung, was für Bestimmung der Magnesia und der Phosphorsäure von Wichtigkeit ist; es geht daraus hervor, dass man den Magnesianiederschlag nie mit heissem Wasser waschen darf.

Das Kobalt-Ammoniakphosphat verwandelt sich durch 7—8tägige Berührung mit einer sauren und concentrirten Lösung von phosphorsaurem Ammoniak in ziemlich grosse rosafarbene Krystalle, die ebenfalls unlöslich sind und die Formel haben: $CoO,NH_4O,HO,PO_5 + 4\,HO$. Aehnlich verhält sich das Eisenphosphat.

In sehr sauren Flüssigkeiten erhält man keine Niederschläge mehr, wohl aber setzen sich bei freiwilligem Ver-

dampfen unlösliche Krystalle ab. So geben z. B. die Zinksalze prachtvolle Krystalle von der Formel:

$$(2\,ZnO,HO,PO_5) + (NH_4O,HO,PO_5) + 2\,HO.$$

2) Phosphorsaures und arsensaures Ammoniak mit Salzen der Magnesiagruppe in Ueberschuss. Die erhaltenen Phosphate sind ammoniakfrei und wechseln in ihrer Zusammensetzung mit der Temperatur. So geben z. B. die Mangan- und Magnesiasalze sehr schöne rhombische Octaëder von der Formel: $2\,MnO,HO,PO_5 + 6\,HO$ und $2\,MgO,HO,PO_5 + HO$.

Bei 100° dagegen giebt das Mangan ein dreibasisches Phosphat: $3\,MnO,PO_5 + 3\,HO$ in Krystallen, welche von dem schiefen Prisma des Hureaulit abstammen und muss man dieses Phosphat als eisenfreien Hureaulit betrachten.

Die Niederschläge mit arsensaurem Ammoniak konnten bei gewöhnlicher Temperatur nicht umgebildet werden, nach 15—20tägigem Erhitzen auf 100° entstanden aber gut krystallisirte Salze:

$2\,MnO,HO,AsO_5 + 2\,HO$ und $2\,ZnO,HO,AsO_5 + 2\,HO$.

3) Phosphorsaures Natron in Ueberschuss und Salze der Magnesiagruppe. Ich habe folgende erhalten:

$2\,MgO,HO,PO_5 + 14\,HO$.
$3\,ZnO,PO_5 + 4\,HO$,
$3\,FeO,PO_5 + 8\,HO$.

Letzteres ist Vivianit in kleinen Krystallen, ganz ähnlich denen von Commentry, so dass nun auch dieses Mineral künstlich erhalten worden ist.

Ferner wurde erhalten:

$2\,NiO,NaO,PO_5 + 14\,HO$
$(3\,CoO,PO_5) + (2\,NaO,HO,PO_5) + 8\,HO$.

Das Kobaltsalz bildet kleine Krystalle von prächtiger blauer Farbe.

Dieser Mittheilung fügt H. Deville (C. r. t. 59, p. 44) folgendes bei.

Bringt man in eine gesättigte Salzlösung zwei Krystalle desselben Salzes, von den Gewichten P und P' und das Salz ist in höherer Temperatur löslicher als in niederer, so vermindert sich das Gewicht der Krystalle beim Steigen der

Temperatur in der Lösung um p und p', kommt die Lösung aber wieder auf ihre ursprüngliche Temperatur, so ist das Gewicht der Krystalle nicht mehr das ursprüngliche. Dieses Gesetz der Ab- und Zunahme der Grösse von Krystallen lässt sich auf folgende Weise begründen.

1) Die Verhältnisse der aufgelösten Massen sind für die Krystalle $\frac{p}{P}$ und $\frac{p'}{P'}$; das Gewicht der Krystalle ist den Kuben ihrer Dimensionen proportional (r^3 und r'^3); andererseits werden p und p' mit der Grösse der Oberfläche der Krystalle wachsen, also dem Quadrate ihrer Dimensionen r^2 und r'^2 proportional sein. Man kann also für $\frac{p}{P}$ und $\frac{p'}{P'}$ setzen $\frac{r^2}{r^3}$ und $\frac{r'^2}{r'^3}$ oder einfacher $\frac{1}{r}$ und $\frac{1}{r'}$, d. h. die aufgelösten Mengen werden den linearen Dimensionen der Krystalle umgekehrt proportional sein oder beim Auflösen verliert der kleinere einen um so grösseren Bruchtheil seiner Masse, je kleiner seine Kante ist.

2) Beim Wiedererkalten der Lösung wird aus demselben Grunde der Krystall sich um so mehr vergrössern, je grösser sein Volumen ist.

Daraus folgt, dass Krystalle in einer gesättigten Lösung von wechselnder Temperatur, ein Bestreben zeigen werden sich zu einem einzigen Krystalle umzubilden, so lange die Flüssigkeit überall gleichmässig concentrirt ist; eine Thatsache, die wir täglich in unsern Laboratorien beim Wachsen der Krystalle in verschlossenen Gefässen beobachten können. So gelang es Deville durch Einschliessen von amorphem Chlorsilber in eine Röhre mit Salzsäure, welche durch Kochen von überschüssigem Gas befreit war (sie löste bei 100° 0,0059 ihres Gewichts Chlorsilber) und zweijähriges Stehenlassen an einen Ort von sehr wechselnder Temperatur, das Chlorsilber krystallisirt zu erhalten. Dabei war deutlich zu beobachten, dass sich anfangs sehr viele kleine Krystalle bildeten, deren Anzahl in dem Maasse geringer wurde, als sich die übrigen Krystalle vergrösserten.

Diese Erklärung kann offenbar auch auf die Entstehung der krystallinischen *Massen* angewendet werden, wie sie sich

aus Mineralwässern oder Exhalationen bilden und zur Ausfüllung von Gängen dienen. Alle Temperaturveränderungen dienen dazu, die Masse der kleinen Krystalle oder der amorphen Substanz auf alle schon gebildeten grösseren Krystalle überzutragen.

---

2) Trennung der Titansäure von der Zirkonerde.

Wird die in Schwefelsäure oder Salzsäure gelöste Titansäure mit Zink reducirt, so geht sie bekanntlich in Sesquioxyd über, das eine mehr oder weniger intensiv violette Lösung liefert. Diese Flüssigkeit ist ein kräftiges Reductionsmittel, so wird z. B. hinzugegossenes übermangansaures Kali unter Bildung von Titansäure zersetzt, wobei sich die Flüssigkeit allmählich entfärbt, und zu Ende der Operation rosafarben wird. Diese Erscheinung hat F. Pisani (C. r. t. 59, p. 298) zur maassanalytischen Bestimmung der Titansäure benutzt und verfährt dabei folgendermaassen.

Die Titansäure muss zuvor in Salzsäure gelöst werden, weil in schwefelsaurer Lösung vor beendigter Reduction leicht in Folge von zu grosser Temperaturerhöhung eine theilweise Fällung eintreten könnte. In diesem Falle fällt man die schwefelsaure Lösung durch Ammoniak, wäscht den Niederschlag durch Decantation und löst ihn dann in Chlorwasserstoffsäure. Die Reduction wird möglichst bei Abschluss der Luft vorgenommen, auch ist darauf zu sehen, dass die Flüssigkeit ein ziemlich kleines Volumen einnimmt und gehörig angesäuert ist, so dass eine regelmässige Wasserstoffentwickelung stattfindet. Gegen Ende der Reduction wird etwas erwärmt und wenn die Farbe der Lösung an Intensität nicht mehr zunimmt, so lässt man erkalten, verdünnt mit ausgekochtem kalten Wasser, decantirt die Flüssigkeit vom Zink in ein anderes Glas, wäscht 2—3mal nach und versetzt nun rasch mit Chamäleon. 1 Aeq. Eisenoxydul, womit man den Titer des Chamäleons stellt, entspricht 1 Aeq. Titansäure.

Titansäure und Zirkonerde. Man bestimmt zuerst das Gewicht beider Körper, löst sie dann durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali oder in Schwefelsäure und be-

stimmt das Titan nach der beschriebenen Methode; die Zirkonerde ergiebt sich aus der Differenz.

Titansäure und Eisen. Da Eisen früher als Titansäure durch Zink reducirt und später durch Chamäleon oxydirt wird, so verfährt man bei Bestimmung beider folgendermaassen. Man setzt so lange Chamäleon zu, bis die violette Färbung verschwindet. Diesen Zeitpunkt erkennt man daran, dass von Zeit zu Zeit herausgenommene und mit Schwefelcyankaliumlösung zusammengebrachte Tropfen der Lösung eine rothe Färbung annehmen, sowie das Eisen beginnt sich zu oxydiren. Die bis dahin verbrauchte Menge der Chamäleonlösung wird notirt und alsdann das Eisen wie gewöhnlich titrirt.

Eine andere Methode besteht darin, dass man das Eisen durch Schwefelwasserstoff oder schwefligsaures Natron reducirt, wodurch die Titansäure nicht angegriffen wird und nach Entfernung des Ueberschusses des Reductionsmittels das Eisen mit Chamäleon titrirt, man findet aber leicht etwas zu viel Eisen.

Titansäure, Zirkonerde und Eisen. Man wägt alle drei, behandelt mit Kalibisulfat und bestimmt Titansäure und Eisen nach der ersten Methode, während die Zirkonerde sich aus der Differenz ergiebt.

Eine eigenthümliche Erscheinung ist die, dass bei Reduction einer Lösung von Kalifluotitanat oder von Titansäure in Salzsäure, nachdem man letzterer Fluorkalium zugesetzt hat, mit Zink keine violette, sondern eine grünliche Lösung entsteht, wahrscheinlich weil sich Titansesquifluorür statt Sesquichlorür bildet. Die Resultate mit Chamäleon sind aber dieselben.

Natürlich kann diese Methode auch dazu dienen, zu erkennen, ob eine durch Kochen gefällte Titansäure frei von Zirkonerde oder anderen Körpern ist, indem man eine zweite Bestimmung der Titansäure in der Flüssigkeit ausführt, aus der sie durch Sieden nicht gefällt worden ist, in welcher sich also der Rest der Zirkonerde und der anderen Basen befindet. Man scheidet zu dem Zwecke Zirkonerde, Titan und Eisen ab, wägt sie zusammen und bestimmt Titan und Eisen, wie angegeben, während sich die Zirkonerde aus der Differenz ergiebt.

Um direct die Gegenwart von Zirkonerde neben Titansäure zu erkennen, verfährt der Verf. folgendermaassen.

Zirkonerde färbt bekanntlich in Salzsäure gelöst Curcumapapier orange, besonders nach dem Trocknen des Papiers; Titansäure färbt dasselbe braun, verhindert also die Erkennung von Zirkonerde. Reducirt man dagegen das Titan durch Zink, so färbt es nicht mehr, man darf aber das Papier nicht zu lange an der Luft trocknen lassen, weil sonst aus dem Titansesquioxyd wieder Titansäure wird.

Zirkonerde und Titansäure werden beide durch schwefelsaures Kali gefällt, reducirt man daher die Titansäure und setzt der ziemlich concentrirten nicht zu sauren violetten Lösung, während noch das Zink einwirkt, schwefelsaures Kali zu, so fällt nur die Zirkonerde. Der Niederschlag wird rasch abfiltrirt, mit concentrirter Lösung von Kalisulfat gewaschen und die Zirkonerde darin auf bekannte Weise gesucht. Hat man z. B. den Niederschlag in salzsaure Lösung gebracht, so kann man sich durch Curcumapapier von der Gegenwart der Zirkonerde und durch Reduction mittelst Zink (wobei sie nicht violett werden darf) von der Abwesenheit des Titans überzeugen. Die quantitative Scheidung beider gelang dem Verf. aber nach dieser Methode nicht.

Dieselbe Methode hat der Verf. auch zur Bestimmung der Molybdänsäure angewandt und sehr gute Resultate erhalten, während Wolfram, Niobium und Vanadin keine genügenden Zahlen gaben.

---

3) Kobalt- und Nickelgehalt des Eisens.

Vor längerer Zeit wurde mir ein in der Nähe von Bonn gefundenes Stück von angeblichem „Gediegen Eisen“ zur Untersuchung übergeben. Die Masse bestand zum grössten Theile aus Eisenoxydhydrat, enthielt aber sehr viel metallisches Eisen. Gegen den meteorischen Ursprung sprach das Vorkommen kleiner Theilchen von organischer Substanz mit Holzstructur in der Masse. Auch Sandkörner und Hornsteinfragmente fanden sich darin. In der Lösung der Masse in verdünnter Salzsäure fand sich nach Oxydation derselben und Al[illegible]g des Eisens durch kohlensauren Baryt etwas

Kobalt. Nickel vermochte ich nicht zu entdecken. Dagegen konnte in dem ungelöst gebliebenen Theile, nachdem er durch Königswasser oxydirt worden war, deutlich Nickel nachgewiesen werden. Bei der Naturforscherversammlung in Hannover, wo ich Gelegenheit nahm, die Masse vorzuzeigen, sprachen die Herren Geh. Oberbergrath Nöggerath und Dr. Marquart die Ansicht aus, dass das fragliche Stück wahrscheinlich von einer grösseren in Bonn befindlichen Masse herrühre, die durch Zusammenrosten von alten Drehspänen entstanden sei. Herr Dr. Marquart hat seitdem die Güte gehabt, mir von dieser Masse ein Stück zu übersenden, das vollkommen mit dem meinigen übereinstimmt. Die Masse stammt wahrscheinlich aus der Fabrik des Herrn Dr. Marquart, wo von Zeit zu Zeit grosse Massen *Extract. ferri pomati* (rohes äpfelsaures Eisen) durch Behandeln von zerquetschten sauren Aepfeln mit Eisendrehspänen bereitet werden. Diese Mischung wird nach gehöriger Sättigung ausgepresst und der Rückstand fortgeworfen. Solcher Rückstand zu einer dichten Masse zusammengerostet, bildet offenbar das vermeintliche gediegene Eisen.

Gegen solchen Ursprung scheint zwar der Kobalt- und Nickelgehalt zu sprechen, ich habe indessen mehrmals in Eisenerzen Spuren von Kobalt gefunden, so wie denn auch Bahr in dem von ihm beschriebenen gewiss nicht meteorischen gediegen Eisen (s. dies. Journ. 54, 192) Nickel und Kobalt gefunden hat. Ich habe nunmehr verschiedene Eisensorten des Handels auf Kobalt und Nickel geprüft und *in allen* deutlich Kobalt gefunden, während die Nachweisung des Nickels neben demselben nicht immer sichere Resultate gab. Herr Stud. chem. Weiske ist gegenwärtig unter meiner Leitung mit einer Arbeit über diesen Gegenstand beschäftigt, deren Resultate später mitgetheilt werden sollen. Erdmann.

---

4) Analyse der Soole und Soolenmutterlauge von Hall in Tirol.

Von

Dr. L. Barth.

Die Analyse war veranlasst durch ein Project, die Soole zu Heilzwecken *zu benutzen* und eine Curanstalt zu etabliren.

100 *Theile enthalten:*

	Soole		Mutterlauge
Chlornatrium . . .	25,5200	=	20,7514
Chlorkalium . . .	0,1411	=	1,5493
Chlorammonium . .	0,0129	=	0,0382
Chlormagnesium . .	0,2682	=	2,9209
Brommagnesium . .	0,0050	=	0.1725
Chlorcalcium . . .	0,0708	=	0,9890
Schwefelsaurer Kalk	0.4358	=	0,2676

Spuren von Lithium, Rubidium, Cäsium, Eisen, Mangan, Jod, Kieselsäure, org. Substanz. (Anz. d. Wien. Akad.)

---

5) Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff.

Von

A. Graf Grabowski.

Mittelst dieser Reaction ist die Synthese eines Mercaptan's $C_5H_{10}S$ erzielt worden, welches aus der zunächst sich bildenden Zinkverbindung durch Abscheidung mit Salzsäure oder durch trockene Destillation gewonnen werden kann.

Dasselbe, ein widerlich knoblauchartig riechendes Oel, gibt Verbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberchlorid, welche zur Feststellung der Formel gedient haben, deren Molekularconstruction

$$C^{IV}\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ S \end{cases}$$ sein dürfte.

Die Beobachtung der eigenthümlichen Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Zinkäthyl ist auch von Frankland gemacht, und von Kolbe in einer Notiz seines Buches „das chemische Laboratorium in Marburg" mitgetheilt worden. Unabhängig hievon hatte schon 1863 Prof. Hlasiwetz eine Synthese nach diesem Verfahren versucht, und Graf Grabowsky veranlasst, das erhaltene Product weiter zu untersuchen. (Anz. d. Wien. Akad.)

---

6) Methode und Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte.

Von

A. Graf Grabowski.

Das Neue an diesem Verfahren besteht darin, dass ein Volumen des zu untersuchenden Dampfes direct unter den-

selben Verhältnissen der Temperatur und des Druckes mit einem Volumen Luft verglichen wird.

Nach Art des, von Natanson modificirten Gay-Lussac'schen Verfahrens, nur auf eine viel bequemere Weise, wird in einem, durch Gas erhitzten Luftbad die gewogene Substanz in einer Messröhre über Quecksilber in Dampf verwandelt, und in einer zweiten, neben dieser befindlichen Röhre das Volumen der, unter gleichen Bedingungen sich befindenden Luft gemessen und verglichen.

Die Luftröhre versieht also zugleich den Dienst eines Luftthermometers. Man hat:

$$S = \frac{P'.V.H}{P.V'.H'}$$

(worin S das spec. Gew. des Dampfes, P das Gewicht eines Volumens Luft V, und P' das Gewicht eines Körpers, dessen Dampf unter denselben Verhältnissen das Volum V' einnimmt. H ist der Druck, unter dem V, H' der, unter dem V' steht).

Von diesen 6 Grössen werden P', V und V' direct bestimmt. P findet man nach beendigtem Versuch durch Reduction des erkalteten Luftvolumus auf sein Gewicht; H und H' durch Subtraction der Quecksilbersäulen h und h' (unter deren Druck die Luft und der untersuchte Dampf standen) von dem herrschenden Barometerstand.

Hat man die Quecksilbersäulen h und h' ganz gleich hergestellt (was die Construction des Apparates zulässt), so ist auch $H = H'$, und insofern die beiden Röhren gleich weit sind, auch $V = V'$, mithin $\frac{V.H.}{V'.H'} = \text{I}$, folglich da $S = \frac{P'.V.H}{P.V'.H'}$ ist, in diesem Fall $S = \frac{P'}{P}$, und es muss die Dampfdichtebestimmung bei ganz genau gewogener Substanz und scharfer Ablesung der Volumina ganz genau ausfallen. Differiren die Quecksilbersäulen h und h', so ist eine kleine, leicht auszuführende Correction nöthig.

In der Abhandlung ist die Genauigkeit des Verfahrens durch Beispiele belegt, eines Verfahrens, welches die Vortheile der *Methode von Gay-Lussac*, mit sehr kleinen Mengen von

Substanz experimentiren zu können, und der von Dumas, das Volumen bei hoher Temperatur zu bestimmen, verbindet. (Anz. d. Wien. Akad.)

7) Ueber das Aloisol.

Von

O. Rembold.

Eine genauere Untersuchung dieses, von Robiquet beschriebenen Zersetzungsproductes der Aloë, welches durch trockene Destillation mit Kalk erhalten wird, weist nach, dass es ein Gemisch ist von Aceton, Xylylalkohol, und einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen. (Anz. d. Wien. Akad.)

8) Ueber die Einwirkung des Succinylchlorids auf Bittermandelöl.

Von

O. Rembold.

Dieselbe war in der Absicht studirt worden, zu erfahren, ob sich Chloride zweibasischer Säuren dem Bittermandelöl gegenüber ähnlich verhalten wie die einbasischer, ob sich also der Vorgang wiederholt, nach welchem Bertagnini aus Bittermandelöl und Chloracetyl Zimmtsäure erhalten hat. Das ist nicht der Fall. Das Succinylchlorür wirkt auf Bittermandelöl wie Phosphorchlorid, und es entsteht Bernsteinsäure und Chlorbenzol;

$$C_7H_6O + C_4H_4O_2Cl_2 = C_7H_6Cl_2 + C_6H_6O_3.$$

(Anz. d. Wien. Akad.)

9) Ueber das Scoparin.

Dasselbe gehört nach einer vorläufigen Mittheilung von Hlasiwetz in die Quercetingruppe, insofern es wie das Quercetin, Phloroglucin und Protocatechusäure liefert, wenn man es mit schmelzendem Kalihydrat oxydirt. (Anz. d. Wien. Akad.)

10) Löslichkeitsverhältnisse der Salze.

Herr Carl Ritter von Hauer machte der k. k. Akad. d. zu Wien eine Mittheilung über die Löslichkeits-

verhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische. Die Löslichkeit von 6 Gruppen solcher Salze wurde experimentell erprobt und es stellte sich dabei heraus, dass mehrere isomorphe Salze sich ihrem absoluten Gewichte nach in den Lösungen ersetzen. 100 Th. ihrer gemischten Lösung enthielten nämlich so viel wasserfreie Substanz, wie sich in 100 Th. einer bei der gleichen Temperatur gesättigten Lösung des leichtest löslichen Salzes von ihnen für sich befinden.

Bei anderen Salzgruppen ergab sich ein anderes Verhältniss. Der Gehalt der gemischten Lösung war nämlich gleich dem procentischen Gehalte einer Lösung, welche von den componirenden Salzen das ihrer Löslichkeit für sich entsprechende Quantum und das der Löslichkeit des einen entsprechende Wasserquantum bei gleicher Temperatur enthält.

Im ersteren Falle findet also eine Vertretung der Salze nach dem absoluten Gewichte, im zweiten eine Addirung des einen Salzes zur Lösung des anderen statt. (Anz. d. Wien. Akademie.)

---

11) Alloklas, ein neues Mineral von Orawicza im Banat.

Herr Dr. G. Tschermak hat der Wiener Akademie die Untersuchung eines neuen Minerales von Orawicza im Banat vorgelegt, welches derselbe *Alloklas* nennt. Es enthält als Hauptbestandtheile Schwefel, Arsen, Wismuth, Kobalt nach dem Verhältniss

$$Co_6As_5S_9,$$

wobei angenommen wird, dass $^1/_4$ des Arsens durch die äquivalente Menge Wismuth ersetzt ist.

Das Mineral hat rhombische Krystallform und zeigt vollkommene Spaltbarkeit nach einem Prisma von 106°, sowie deutliche Spaltbarkeit nach der Endfläche. Es kommt in stahlgrauen, breitstänglichen Aggregaten in körnigem Calcit vor und wird begleitet von dünnstänglichem Arsenkies. Das letztere Mineral ist früher von Breithaupt, dem nur eine ungenügende Menge vorlag, für Glaukodot gehalten worden. Aus der vorliegenden Untersuchung ergibt sich indessen, dass in Orawicza kein Glaukodot vorkomme. In dem körnigen Calcit, welcher die Kiese von Orawicza einschliesst

fanden sich auch kleine Adular- Krystalle, welches Vorkommen wieder ein Beispiel für das Auftreten des Feldspathes auf Erzgängen liefert. (Anz. d. Wien. Akad.)

---

12) Ein Kalk-Mangan-Carbonat: Calcimangit.

Shepard übergab an T. W. Tyler ein rhomboëdrisches Mineral (Winkel über 106°) von Sterling, Grfsch. Sussex, New-Jersey zur Analyse und diese lieferte folgendes Ergebniss (Sill. Am. Journ. [2]. **39** No. 116 p. 174).

Manganoxydul	13,79	$= (^1/_5 \dot{M}n\ ^4/_5 \dot{C}a)\ \ddot{C}.$
Kalkerde	43,65	
Kohlensäure	42,01	

Das Mineral hatte das sp. Gew. = 2,815, decrepitirte vor dem Löthrohr, schwärzte sich ohne zu schmelzen und gab mit Soda und Phosphorsalz die Manganreaction. In Essigsäure unlöslich, wurde es von Salzsäure leicht gelöst. Es ist von blassröthlich weisser Farbe und kommt in Begleitung von Dysluit und Jeffersonit (Hedenbergit) vor. Es ist leicht zu Rhomboëdern spaltbar mit dem oben angegebenen Winkel. Die Flächen sind parallel ihrer grösseren Diagonale gestreift.

Augenscheinlich ist dieses Mineral, welches Shepard seit Jahren in seiner Sammlung unter dem Namen Calcimangit aufbewahrt, desselbe, welches Jenzsch und Richter analysirten (S. Rammelsberg Mineral-Chemie p. 209.) und Breithaupt mit dem Namen Spartait belegt hat. Der Verf. hält den Namen *Calcimangit* für zweckmässiger, weil Spartait leicht mit Spartalit (dem Rothzinkerz) verwechselt werden kann.

---

13) Ueber die chemischen Eigenschaften des Chlorophylls.

E. Filhol (C. r. t. **61**, p. 371) hat über diesen Gegenstand schon im April 1865 vor einer Versammlung von Gelehrten an der Sorbonne einen Vertrag gehalten, aus dem er die folgenden Thatsachen namentlich desswegen mittheilt, um sich Frémy's Angaben über das Chlorophyll (dies. Journ. **87**, 319) gegenüber die Priorität zu bewahren.

Nach keiner der bis jetzt vorgeschlagenen Methoden erhält man das Chlorophyll im reinen Zustand. Es erleidet

durch den Einfluss der Säuren zweierlei Veränderungen, von denen die eine noch von Niemanden erwähnt worden ist, während die zweite Frémy bereits (a. a. O.) beschrieben hat.

Wenn man nämlich zu alkoholischer Chlorophylllösung 4—5 Tropfen Chlorwasserstoffsäure giesst, so trübt sich dieselbe augenblicklich und verliert ihre schöne grüne Farbe; filtrirt man alsdann, so läuft eine gelbe Flüssigkeit ab, während auf dem Filter wenig eines festen braunen Körpers zurückbleibt. Versetzt man das Filtrat mit sehr viel Salzsäure, so wird dasselbe dunkelgrün wie die ursprüngliche Lösung und giesst man gleich Anfangs in eine alkoholische Chlorophylllösung sehr viel Salzsäure, so wird die erste Reaction gleichsam übersehen, denn die Flüssigkeit bleibt grün. Die organischen Säuren (Essig-, Weinsäure, Citronen-, Oxalsäure etc.) bringen sehr gut die erste Reaction, nicht aber die zweite hervor, wesshalb bei ihrer Anwendung sehr leicht die Producte der ersten Spaltung erhalten werden können.

Hat man die beiden durch eine organische Säure entstehenden Producte, den gelben und den braunen Körper, durch Waschen von jeder Spur Säure befreit und löst sie dann in Aether, so zeigt sich, dass bei Zusammengiessen dieser Lösungen sie durchaus die ursprüngliche grüne Lösung nicht mehr liefern. Durch die scheinbar einfachen Reactionen der organischen Säuren ist daher das Chlorophyll nicht etwa in zwei präexistirende Producte zerlegt worden, sondern es haben sich neue Körper gebildet.

Man erhält überhaupt durch die beschriebenen zwei aufeinanderfolgenden Reactionen folgende Substanzen:

1) Eine braune feste Substanz, unlöslich in Alkohol.

2) Eine gelbe Substanz, löslich in Alkohol.

3) Eine blaue Substanz, herrührend von der Wirkung überschüssiger Salzsäure auf die in der ersten Reaction isolirte Substanz.

4) Eine gelbe Substanz, welche durch Aether aus der grünen Flüssigkeit abgeschieden wird, die durch Mischen der gelben Substanz mit überschüssiger Salzsäure entsteht.

Die braune Substanz ist fest, amorph, fast schwarz, unlöslich in Wasser und selbst in kochendem Alkohol. Sie ist

löslich in Aether, wird durch concentrirte Salzsäure dunkelgrün, welche Färbung in Blau übergeht, löst sich aber nicht vollständig. Mit Kalilösung erhitzt, löst sie sich fast nicht und beim Verdampfen zur Trockne nimmt die Masse eine bläulich grüne Färbung an. Diese Substanz ist sehr reich an Stickstoff und bildet den stickstoffhaltigen Theil des Chlorophylls.

Die gelbe Substanz, welche durch organische Säuren erhalten wird, ist dem Xanthin der gelben Blumen ähnlich; sie wandelt sich wie dieses durch concentrirte Salzsäure in eine schön blaue und eine gelbe Substanz um, ist aber stickstofffrei. Das Xanthin der Blumen wird in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure blau, also wie die gelbe Substanz aus dem Chlorophyll; die gelbe Substanz der Blumen aber, welche durch concentrirte Schwefelsäure roth wird, ist nicht Xanthin. Diese Aehnlichkeit zwischen Xanthin und Chlorophyll ist übrigens schon vor langer Zeit von Meyer in seiner Pflanzenphysiologie erwähnt worden; derselbe sagt: „Concentrirte Schwefelsäure färbt das Blumengelb dunkelindigblau, ganz ebenso wie wir es bei dem Chlorophyll kennen gelernt haben.“ Der Verf. wird die Eigenschaften der von ihm aus dem Chlorophyll abgeschiedenen Stoffe später näher beschreiben.

XVI.

Ueber einige Harze.

(Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali.)

Von

H. Hlasiwetz und L. Barth.

(Im Auszuge aus den Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. zu Wien, Bd. 51.)

Die Bildung und chemische Natur der Harze ist noch sehr wenig ermittelt. Weder die Entstehungsgeschichte noch der chemische Bestand der Harze ist zureichend erklärt, denn es verbirgt sich unter der harzartigen Beschaffenheit die grösste Mannigfaltigkeit von Substanzen, so dass schon, seit wir im Jalappenharze und dem Scammonium wahre Glucoside kennen gelernt haben, der frühere Begriff des Harzes jede chemische Bestimmtheit verloren hat.

Wir werden zeigen, dass man aus den Harzen Zersetzungsproducte erhalten kann, welche auf die Gegenwart von Stoffen schliessen lassen, wie man sie vielfach schon kennt; denn diese Zersetzungsproducte sind keineswegs alle neu, oder bisher noch nicht dargestellt, aber unter diesen Verhältnissen noch nie beobachtet.

Wir haben nach solchen Zersetzungen übrigens erst gesucht, nachdem wir uns bei manchen Harzen durch vorläufige Versuche überzeugt hatten, dass auf dem bisher befolgten Wege durch Lösungsmittel, Bleifällungen und dergleichen, Trennungen und Isolirungen dieser Gemische keineswegs zu erzielen sind, oder doch durch sie nicht mehr zu erfahren ist, als man schon weiss. Dabei meinen wir aber nicht jene Harze, die man als Oxydationsproducte sogenannter ätherischer Oele betrachtet, wie das Copal- und Dammarharz u. s. w., an die sich unser gemeiner Terpentin anschliesst, sondern vielmehr jene, die aus vertrockneten Milchsäften stammen oder solche, die mehr extractartiger Natur sind.

Für die ersteren mag die Heldt'sche Erklärung ihrer Bildung im Allgemeinen zulässig sein, die anderen sind complicirte Gemenge, die wohl Harze der ersten Art ein-

schliessen können, daneben aber Bestandtheile von ganz anderer Natur enthalten müssen, wie wir jetzt nach ihren Zersetzungsproducten Grund haben zu urtheilen.

Das, was wir in solcher Weise ermittelt haben, wird uns übrigens nöthigen, doch noch (vielleicht auf dialytischem Wege) auf Methoden zu sinnen, diese ursprünglichen Bestandtheile der Harze auszulösen, denn unsere Resultate, weit entfernt den Gegenstand zu erschöpfen, sind nur, wenn auch sehr bedeutsame, Fingerzeige für fernere Untersuchungen.

Vor einiger Zeit schon haben wir Mittheilungen in dieser Richtung über das Guajakharz und das Galbanum gemacht, neuerdings haben wir das dort befolgte Verfahren auch auf die Benzoë, das sogenannte Drachenblut und die Aloë ausgedehnt, von welchen wir im Nachstehenden berichten wollen. Wir fügen vorläufig hinzu, dass wir auch mit dem Gummigutt der Myrrha und der Asafoetida uns beschäftigt haben, und können davon Resultate in Aussicht stellen.

Die nächsten Operationen waren bei allen gleich und verliefen stets unter denselben Erscheinungen, nur ist zu bemerken, dass man sie in etwas grösserem Masstabe ausführen muss, um die Producte in Mengen zu erhalten, die eine leichtere Trennung und Reinigung zulassen. Wir haben von jedem der Harze mindestens 2 Pfund angewendet und diese selbst zuvor durch Behandlung mit Lösungsmitteln angemessen gereinigt, dann wurden sie in Partien von $^1/_4$ Pfd. mit der dreifachen Menge Aetzkali verschmolzen.

In eine geräumige Silberschale wurde das feste Kali gebracht, mit wenig Wasser bis zur Lösung erhitzt, und dann das Harz hinzugegeben.

Anfangs schwimmt die erweichte Harzmasse in zähen Klumpen oben auf und die Einwirkung beginnt erst, wenn das Kali als Hydrat schmilzt.

Die Masse wird dann homogen, beginnt zu schäumen, stösst aromatisch riechende Dämpfe aus und unter einer starken Wasserstoffentwicklung wird das Harz oxydirt.

Wir haben den Process unterbrochen, wenn das starke Schäumen, während dessen die Masse mit einem Silberspatel gerührt wurde, im Abnehmen war. Allzulanges Schmelzen

endigt sonst leicht mit einem Glimmen und Verkohlen derselben.

Hierauf wurde sofort in Wasser gelöst (der Menge nach etwa das Vierfache des angewandten Kali's) und mit einem entschiedenen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Hierbei scheidet sich wieder etwas Harz aus, dessen Menge übrigens nach der Natur des angewendeten Rohmateriales verschieden gross ist.

Verschmilzt man in dieser Weise Harze von der Natur des Kolophoniums, so erhält man fast die ganze Masse nach dem Absättigen wieder, und es scheint, dass die Mengen dieser Ausscheidung bei anderen Harzen sich nach jenen richten, welche denselben von solchen eigentlichen Harzen beigemischt waren. Die Benzoë gab z. B. eine bedeutendere Ausscheidung als das Drachenblut, dieses mehr als das Gummigutt.

Bei jedem der bisher so behandelten Harze fanden sich in der abgesättigten Flüssigkeit beträchtliche Mengen von Essigsäure und andern flüchtigen Fettsäuren. Man kann einen Theil derselben durch Destillation der Flüssigkeit abscheiden. Bei dem Drachenblute und der Aloë haben wir uns durch quantitative Bestimmungen des Baryum- und Silbersalzes überzeugt, dass hauptsächlich nur Essigsäure vorhanden war. Bei dem Guajak, der Benzoë und dem Gummigutt scheint sich auch Buttersäure und Propionsäure zu bilden. Neben dem charakteristischen Geruche dieser Säuren, auf deren Trennung wir nicht näher eingehen zu müssen glaubten, empfindet man stets auch jenen widerwärtigen, fäcesartigen, den man beim Schmelzen von Proteïnsubstanzen mit Kali und dem nachherigen Absättigen mit einer Säure erhält.

Die abgesättigte, von Harz und allenfalls ausgeschiedenem schwefelsauren Kali filtrirte Flüssigkeit wurde nun dreimal mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt. (Die ausgeschüttelten Flüssigkeiten wurden in jedem Falle zur Trockne gebracht und die Salzmasse mit Alkohol behandelt, allein wir haben uns überzeugt, dass der alkoholische Auszug nur Spuren jener Substanzen enthielt, die sich auch in der

ätherischen Lösung fanden; man braucht sich daher bei der Untersuchung dieser Flüssigkeiten nicht aufzuhalten.)

Die ätherischen Auszüge wurden destillirt, der Rückstand der Destillation mit etwas Wasser versetzt, und auf dem Wasserbade die letzte Spur Aether verjagt. Beim Stehen dieser, meist etwas dicklich gewordenen gefärbten Flüssigkeit krystallisirt in der Regel schon die eine oder die andere der vorhandenen Substanzen, die in einigen Fällen abgepresst und für sich weiter behandelt wurden. In jedem dieser Auszüge befand sich ferner eine Substanz, die durch essigsaures Blei fällbar war, und die dadurch von andern nicht fällbaren abgetrennt werden konnte.

Es wurde darum mit der angemessen verdünnten Flüssigkeit diese Fällung auch vorgenommen und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das von der Bleifällung abgelaufene Filtrat ebenfalls mit Schwefelwasserstoff entbleit, wurde für sich behandelt. Inzwischen ist diese Trennung keineswegs eine quantitative, weil die vorhandenen Säuren einen Theil des Bleiniederschlages lösen und man muss daher die Körper, die man aus dem entbleiten Filtrate durch Abdampfen erhält, einer nochmaligen Behandlung mit Bleizucker unterwerfen.

Benzoë.

Die verwendete Benzoë war durch zweimaliges Auskochen mit kohlensaurem Kali, Auflösen des Rückstandes in Weingeist, Abdestilliren und Fällen mit Wasser gereinigt. Wir haben uns die Mühe gegeben auch die Masse in Alpha-, Beta- und Gammaharz zu zerlegen, allein jedes dieser drei Harze gab dieselben Resultate, so dass wir späterhin uns mit der ersteren Reinigung begnügten.

Aus dem ätherischen Auszuge der Schmelze krystallisirt zunächst eine nicht unbeträchtliche Menge Benzoësäure, daneben aber noch zwei andere Säuren.

Da sich jedoch von allen diesen Substanzen noch ebensoviel in den Mutterlaugen befindet, so verfährt man, um die Operation zu vereinfachen, am besten so, dass man den ganzen Rückstand in warmem Wasser auflöst, mit essigsaurem

Blei ausfällt, den Niederschlag gut auswäscht und unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man beim Eindampfen eine noch etwas gefärbte reichliche Krystallisation (*a*).

Die vom ursprünglichen Bleiniederschlage filtrirte Flüssigkeit wurde gleichfalls mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft. Aus ihr krystallisirt dann Benzoësäure neben einer zweiten Verbindung, von der man die erstere nach dem Trocknen und Zerreiben, zunächst durch wiederholtes Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff in einem Verdrängungsapparate trennt. Den Rückstand von dieser Extraction löst man wieder in Wasser, und entfernt eine gewisse Menge des Körpers *a* durch eine neuerliche Bleifällung. Aus der Flüssigkeit, die von diesem Bleiniederschlag abläuft, wie früher angegeben abgeschieden, reinigt man die Substanz, die eine Säure ist, dadurch, dass man sie mittelst frischgefällten Kupferoxydhydrats oder kohlensauren Cadmiums, in ein Kupfer- oder Cadmiumsalz überführt. Beide Salze, besonders das erstere, krystallisiren schnell und leicht. Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff isolirt man die Säure, die sofort in farblosen und wohl ausgebildeten Krystallen anschiesst, welche durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden.

Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an, und bilden häufig kurze Prismen, beschlossen von der Basis und combinirt mit dem klinodiagonalen Pinakoïd.

Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihre Reaction ist stark sauer. Die Säure zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit, ist zum Theil wenigstens destillirbar, verliert beim Erhitzen bis auf 100° ihr Krystallwasser vollständig und wird matt.

Man beobachtet auch, dass sie das Krystallwasser verliert, wenn man sie mit Wasser erhitzt.

Sie schmilzt bei 210° und erstarrt dann krystallinisch. Sie gibt mit Metallsalzen keine Fällungen, reducirt in alkalischer Lösung Kupferoxyd nicht, und gibt mit Eisenchlorid eine schwach *gelblich bräunliche* Färbung.

Die Analyse gab:

		Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_7 =	84	60,9	60,6	60,7
H_6 =	6	4,3	4,3	4,5
O_3 =	48	—	—	—
	138			

		Berechnet	Gefunden III.	Gefunden IV.
$C_7H_6O_3$ =	138	—	—	—
H_2O =	18	11,5	11,5	11,4
	156			

Baryumsalz. Flache glänzende Nadeln durch Absättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten.

Die Analyse gab:

		Berechnet	I.	II.
C_7 =	84	40,9	40,8	—
H_5 =	5	2,4	2,6	—
Ba =	68,6	33,4	—	33,1
O_3 =	48	—	—	—
	205,6			

		Berechnet	III.
$C_7H_5BaO_3$ =	205,6	—	—
$^1/_2H_2O$ =	9,0	4,2	4,3
	214,6		

Kalksalz. Feine, weiche sternförmig verwachsene Nadeln, sehr löslich in Wasser.

0,293 Grm. bei 130° getrocknete Sbstz. gaben 0,127 Grm. schwefelsauren Kalk.

$C_7H_5CaO_3$ verlangt 12,7 p.C. Ca, gefunden 12,7.

Zinksalz. Es krystallisirt leicht und schön in breiten blätterartigen Krystallen.

Cadmiumsalz. Bildet schöne monoklinoëdrische Krystalle, isomorph mit Gyps.

		Berechnet	I.	II.
C_7 =	84	43,5	42,9	—
H_5 =	5	2,6	2,9	—
Cd =	56	29,0	—	29,0
O_3 =	48	—	—	—
	193			

		Berechnet	III.
$C_7H_5CdO_3$ =	193	—	—
$3H_2O$ =	54	21,9	21,9
	247		

Bleisalz. Aus der durch Absättigen einer kochenden Lösung der Säure mit kohlensaurem Blei erhaltenen Flüssigkeit, fällt sofort nach dem Auskühlen dieses Salz in sehr schönen irisirenden, Benzoësäure ähnlichen Blättchen heraus, die abfiltrirt, und an der Luft getrocknet, vom Papier sich als eine silberglänzende Haut abheben lassen. Diese Verhältnisse machen das Salz zu einem der charakteristischesten der Säure.

		Berechnet	I.
C_7	= 84	—	—
H_5	= 5	—	—
Pb	= 103,6	43,1	43,0
O_3	= 48	—	—
	240,6		

		Berechnet	II.
$C_7H_5PbO_3$	= 240,6	—	—
H_2O	= 18	7,0	7,0
	258,6		

Kupfersalz. Aus der grünen durch Absättigen mit Kupferoxydhydrat erhaltenen Lösung schiesst sehr bald das Salz in kleinen hübschen Nadeln von lichtbläulich grüner Farbe an. Es zersetzt sich, wenn man es mit Wasser kocht, wird matt und unlöslich, wahrscheinlich in Folge der Bildung von basischem Salz.

$C_7H_5CuO_3$ verlangt 18,9 p.C. Kupfer, gefunden 18,4 p.C.

$C_7H_5CuO_3 + 3H_2O$ verlangt 24,2 p.C. Krystallwasser, gefunden wurden 24,6 p.C.

Silbersalz. Es fällt schnell in glänzenden Blättchen heraus, wenn man die Lösung der Säure mit feuchtem Silberoxyd sättigt und filtrirt.

Es schmilzt leicht bei gelindem Erhitzen, und hinterlässt weiterhin mattes Silber.

$C_7H_5AgO_3$ verlangt 44,1 p.C. Silber, gefunden wurden 43,9 p.C.

$C_7H_5AgO_3 + 2H_2O$ verlangt 12,8 p.C. Krystallwasser, gefunden wurden 12,6 p.C.

Die Formel, die unsere Analysen ergeben, ist die der Salicylsäure, Oxybenzoësäure, und der zuletzt von Saytzeff und Fischer untersuchten Paraoxybenzoësäure (Annalen d. Ch. u. Pharm. 127, 130 und 137).

Ihre Eigenschaften und Verhältnisse sind genau dieselben

wie die der Paraoxybenzoësäure und wir würden sie mit dieser ohne weiters für identisch erklärt haben, wenn wir nicht im Krystallwassergehalte und der Krystallform des Cadmiumsalzes dieser, wie Saytzeff und Fischer angeben für die Paraoxybenzoësäure charakteristischen Verbindung, eine Differenz gefunden hätten. Das paraoxybenzoësaure Cadmium krystallisirt in grossen deutlichen Rhomboëdern und enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

Das Salz unserer Säure krystallisirte in monoklinoëdrischen Formen und enthielt 3 Moleküle Krystallwasser.

Nach einem Vergleiche unserer Säure mit der im Laboratorium zu Marburg dargestellten, den Herr Prof. Kolbe vorzunehmen so gütig war, liegt hier übrigens doch eine Identität vor, und die, bei diesem Salze beobachteten Unterschiede mögen darauf zurückzuführen sein, dass das erstere schnell aus warmer concentrirter Lösung, das andere langsam aus verdünnter kalter Lösung krystallisirte.

Von ähnlichen Verhältnissen mag es abhängen, dass unser Silbersalz, welches durch Absättigen der siedenden Säurelösung mit Silberoxyd dargestellt war, nur zwei Moleküle Krystallwasser enthielt, während das von Saytzeff durch Zersetzen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber bereitete $2^1/_2$ Moleküle Wasser einschloss.

Zwei Versuche, die wir mit unserer Säure noch ausgeführt haben, sind mit der Paraoxybenzoësäure nicht angestellt: die trockene Destillation derselben und ihre Behandlung mit Brom.

Bei der ersteren erhält man ein, schon im Retortenhalse erstarrendes Oel, während ein brauner geblähter Rückstand hinterbleibt. Die Krystalle sind feucht von einer Flüssigkeit die nicht leicht etwas anderes sein kann, als Phenylalkohol. Auch „die Paraoxybenzoësäure gibt beim Schmelzen den Geruch nach Phenylsäure aus und erleidet auch bei behutsam geleitetem Sublimationsprocesse eine Zersetzung in Kohlensäure und Phenylsäure“ (Saytzeff).

Zwischen Papier gepresst und in siedendem Wasser gelöst, worin sie übrigens schwerer löslich sind, als die ursprüngliche Säure, geben sie beim Auskühlen der Lösung meistens

zuerst eine flockige, krystallinische Ausscheidung und erst später grössere Krystalle.

Man fand übrigens in denselben wieder 11,6 p.C. Krystallwasser, 60,8 p.C. Kohlenstoff und 4,5 p.C. Wasserstoff; sie gaben ferner mit Brom dasselbe Product, wie die ursprüngliche Säure.

Versetzt man eine nicht zu verdünnte kalte Lösung dieser mit gesättigtem Bromwasser, so entsteht sofort ein flockiger, weisser Niederschlag. Man hört mit dem Bromzusatze auf, wenn die Flüssigkeit nicht mehr getrübt wird und ihre Farbe einen Ueberschuss von Brom verräth. Das farblose Product ist in Wasser unlöslich und wird aus verdünntem Alkohol in weichen, langen, haarförmigen Nadeln erhalten, die die ganze Flüssigkeit breiig erfüllen. Beim Trocknen schwindet sein Volumen beträchtlich, und es erscheint dann als eine weiche, leichte, blendend weisse, verfilzte Masse. Der Körper schmilzt, erstarrt krystallinisch und ist unverändert destillirbar.

Die Analysen führen zu der Formel des dreifach gebromten Phenylalkohols. Behandelt man ihn mit Natrium-Amalgam, und versetzt die alkalische Flüssigkeit mit einer Säure, so scheidet sich ein Oel ab von dem charakteristischen Geruch dieses Alkohols. In der Flüssigkeit, die vom Bromproducte abläuft, war ein anderer fester Körper nachweisbar und seine Bildung kann daher durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_7H_6O_2 + 6\,Br = C_6H_3Br_3O + 3\,HBr + CO_2.$$

		Berechnet	Gefunden
C_6	= 72	21,8	22,0
H_3	= 3	0,9	1,3
Br_3	= 240	72,5	72,2
O	= 16	—	—
	331		

Die rohe Krystallisation, die durch Zersetzen des Bleisalzes erhalten war, und die wir mit *a* bezeichnet haben, enthält auch noch Spuren von Benzoësäure, die man zunächst mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Alsdann löst man das Ganze in warmem Wasser. Hierbei bleibt ein sehr kleiner Theil ungelöst (*b*) und wird abfiltrirt.

Die abgelaufene *gefärbte* Flüssigkeit lässt sich besser als

durch Kohle so entfärben, dass man Bleizuckerlösung hineintröpfelt und unter fortwährendem Rühren die ersten Fällungen wieder auflöst. Man bringt dann weiterhin so viel hinzu, dass eine geringe Fällung bleibend wird; diese ist sehr gefärbt und enthält den grössten Theil der verunreinigenden Substanzen. Man filtrirt sie ab und behandelt das Durchlaufende mit Schwefelwasserstoff, dadurch entfärbt sich die Flüssigkeit ausserordentlich schnell und liefert beim Verdunsten eine nur ganz schwach gelblich gefärbte Krystallisation, die, wiederholt man diese Behandlung, ganz farblos erhalten wird.

Die Krystalle sind kurze Prismen und zeigen, was die qualitativen Reactionen angeht, beinahe alle Eigenschaften der Protocatechusäure, die wir auch aus Guajak erhalten haben.

Allein die mit Substanzen von mehreren Bereitungen ausgeführten Analysen stimmten sehr wenig mit der Formel dieser Säure, so gross auch ihre Uebereinstimmung untereinander war, und liessen darum auf einen Gehalt an einem andern Körper schliessen, der durch Krystallisation nicht zu beseitigen war. Die Analysen gaben Zahlen, welche auf die Formel $C_{14}H_{12}O_7$ passten, das ist $C_7H_6O_3 + C_7H_6O_4$.

Eine Beimischung der vorigen Säure wurde darum wahrscheinlich, und in der That fanden wir bald, dass die Substanz mit Bromwasser eine flockige Fällung gab wie die Paraoxybenzoësäure, aus welcher durch Reduction mit Natrium-Amalgam auch wieder ein, seinem Geruche nach als Phenylalkohol erscheinendes Oel erhalten wurde. Wir benützten diess als Mittel, die Protocatechusäure dadurch zu trennen, die mit Bromwasser keine Fällung giebt. Das Filtrat von dem flockigen Bromproducte wurde mit Natrium-Amalgam entbromt, und gab mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, aus dem mit Wasser verdünnten Destillationsrückstande dieses Auszuges mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, aus welchem eine krystallisirte Säure von den schon bekannten Eigenschaften der Protocatechusäure erhalten wurde, deren Menge aber leider nicht genügte, um durch Zahlen die Zusammensetzung derselben zu beweisen.

Der Fall, dass hier eine lose Verbindung zweier Säuren

vorliegt, hätte in der von Kolbe und Lautemann aus Benzoë erhaltenen Benzoë-Zimmtsäure (Ann. d. Ch. u. Pharm. **119**, 139) seinesgleichen, und für eine solche spricht jedenfalls so wie dort die Constanz der Zusammensetzung, von welcher sie bei verschiedenen Bereitungen immer wieder erhalten wurde.

Die Analyse gab:

		Berechnet	I.	II.	III.	IV.
C_{14}	= 168	57,5	57,3	57.5	57,1	57,0
H_{12}	= 12	4,1	4,1	4,3	4,3	—
O_7	= 112	—	—	—	—	—
	292					

		Berechnet	V.	VI.	VII.	VIII.
$C_{14}H_{12}O_7$	= 292	—	—	—	—	—
$2H_2O$	= 36	11,0	11,2	11,1	11,0	10,9
	328					

Versetzt man eine heisse Lösung dieser Säure mit essigsaurem Blei in kleinen Partien, so lange sich der weisse Niederschlag immer wieder auflöst und filtrirt dann ab, so krystallisirt aus dem Filtrate beim gelinden Verdunsten ein Bleisalz in schönen farblosen körnigen Krystallen.

In derselben Form erhält man das Salz auch, wenn man den, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels erzeugten Niederschlag in verdünnter Essigsäure löst; das Salz zeigte alle Eigenschaften desjenigen, welches wir seiner Zeit aus der Protocatechusäure des Guajak's beschrieben haben*) und welches auch von Strecker aus der Protocatechusäure der Piperinsäure dargestellt worden ist.

Allein durch Auflösen desselben in verdünnter Essigsäure und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure lässt sich keine reine Protocatechusäure gewinnen, sondern man erhält neuerdings Krystalle einer Verbindung von Protocatechusäure mit der Säure $C_7H_6O_3$, deren Lösung mit Bromwasser eine flockige Fällung von Tribromphenylalkohol giebt.

*) In der Beschreibung der Bleiverbindung, die wir aus der Protocatechusäure des Guajakharzes erhalten haben, ist ein Schreibfehler stehen geblieben; die, dort für das metallische Blei angeführte Zahl soll den Gehalt an Bleioxyd ausdrücken. Die berechnete Menge Bleioxyd ist 40,6 p.C.

Die Zusammensetzung des Bleisalzes entspricht auch sehr gut der combinirten Formel $C_{14}H_{10}Pb_2O_7$.

		Berechnet	Gefunden
C_{14}	= 168	33,8	33,4
H_{10}	= 10	2,0	2,2
Pb_2	= 207,2	41,7	42,0
O_7	= 112	—	—
	497,2		

0,3433 Grm. lufttrockne Sbstz. gaben bei 120° getrocknet 0,0236 Grm. Wasser.

		Berechnet	Gefunden
$C_{14}H_{10}Pb_2O_7$	= 497,2	—	—
$2H_2O$	= 36	6,8	6,9
	533,2		

Wir haben uns noch auf anderem Wege überzeugt, dass neben der Paraoxybenzoësäure der zweite Bestandtheil dieser Säure die Verbindung $C_7H_6O_4$ ist. Destillirt man sie nämlich für sich, so erhält man eine ölige Flüssigkeit vom Geruche des Phenylalkohols, in der sich nach kurzer Zeit Krystalle bilden. Presst man diese von den ölig bleibenden Mutterlaugen ab, löst sie in Wasser, filtrirt die trübe Flüssigkeit durch ein nasses Filter, so erhält man bei starker Concentration eine gemischte Krystallisation, die sich weiterhin durch Behandeln mit kaltem Wasser in ihre Bestandtheile trennen lässt; in Lösung geht eine Substanz, welche die Reactionen des Hydrochinons zeigt, zurückbleiben Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, und die Eigenschaften derjenigen besitzen, welche man durch trockene Destillation der Paraoxybenzoësäure erhält.

Wir konnten mit denselben auch das für die Säure ziemlich charakteristische Bleisalz darstellen.

Endlich versuchten wir auch eine Trennung der Säure $C_{14}H_{12}O_7$ durch nochmaliges Schmelzen mit Aetzkali, allein sie ist uns nicht gelungen, und wenngleich die Analysen des erhaltenen Productes einen um 1—2 p.C. niederen Kohlenstoffgehalt zeigten, so waren doch die qualitativen Reactionen ganz dieselben geblieben, und es scheint daher, dass sich nur eine kleine Menge der in der Verbindung enthaltenen Paraoxybenzoësäure zersetzt hat, die von den beiden constituirenden überhaupt die zersetzlichere scheint, obwohl auch sie, wie uns

ein anderer Versuch lehrte, ziemlich langes Schmelzen mit Kali verträgt, und sich insoferne der Protocatechusäure ähnlich verhält, von welcher wir dasselbe früher schon beobachtet hatten. (Auch Salicylsäure lässt langes Schmelzen mit Kali ungeändert.)

Von der Substanz, die wir im Vorstehenden mit *b* bezeichnet haben, die bei dem Auflösen der rohen Krystallisation der eben abgehandelten Säure zurückbleibt, erhielten wir immer nur so kleine Mengen, dass wir bis jetzt etwas Bestimmtes über ihre Natur und Formel nicht mittheilen können. Sie ist sehr schwer löslich, kann aber doch aus verdünntem Alkohol in Krystallen erhalten werden.

Unter ihren Reactionen ist eine, die sie besonders kennzeichnet: sie giebt mit Eisenchlorid eine intensiv schön rothe Färbung und ähnelt überhaupt jener Verbindung, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Dr. Gilm als Zersetzungsproduct des Berberins erhalten hat, und welche mit der Opiansäure homolog zu sein scheint. Wir haben auch Analysen vor uns, welche dieser Ansicht günstig sind, inzwischen enthalten wir uns vorläufig hierüber eines bestimmten Urtheils. Wir hoffen später auf den Körper zurückzukommen, der sich auch, leider in ebenso kleinen Mengen nur, bei der Zersetzung des Drachenblutes und Gummigutts erhalten lässt.

Neben diesen drei bisher abgehandelten Substanzen befindet sich unter den Zersetzungsproducten des Benzoëharzes auch noch Brenzcatechin.

Wir fanden es in den Mutterlaugen, aus welchen die rohe Paraoxybenzoësäure herauskrystallisirt war. Die Mutterlaugen, die noch eine sehr intensive Färbung mit Eisenchlorid geben, dicklich und nicht leicht krystallisirbar sind, geben dasselbe an Aether ab, nachdem man sie mit kohlensaurem Natron abgesättigt hat. Die letzten Reste der übrigen Verbindungen und die kleinen Mengen von Essigsäure, die noch in diesen Mutterlaugen sich befinden, bleiben so in der wässerigen Flüssigkeit. Das Rohproduct, durch Destillation gereinigt, hatte alle charakteristischen Eigen-

schaften des Brenzcatechins und vollständig seine Zusammensetzung.

		Berechnet	Gefunden
C_6	= 72	65,5	65.6
H_6	= 6	5.5	5,5
O_2	= 32	—	—
	110		

Was die Mengenverhältnisse der untersuchten Substanzen angeht, so erhielten wir aus einem Pfund Harz etwa 28 Grm. der Säure $C_{14}H_{12}O_7$. 6—8 Grm. Paraoxybenzoësäure, 3 Grm. Brenzcatechin, und 10—12 Grm. Benzoësäure.

Diese Mengen sind nicht unbeträchtlich, wenn man berücksichtigt, dass von der Benzoë beim Behandeln mit Kali und Absättigen der Schmelze mindestens die Hälfte als unzersetztes Harz sich wieder ausscheidet.

Drachenblut.

Wir haben zwei Sorten dieses Harzes untersucht dasjenige, welches in Stangen im Handel vorkommt, konnten aber nicht ermitteln, von welcher Stammpflanze dieselben gewonnen waren. (Bekanntlich werden als Drachenblut liefernd *Calamus draco*, *Dracaena draco* und *Pterocarpus draco* genannt.)

Gewiss ist, dass die verschiedenen Sorten bei der von uns eingeschlagenen Verfahrungsweise quantitativ wenigstens verschiedene Resultate gaben.

Das Rohmaterial haben wir zuerst durch Auflösen in Weingeist, Abdestilliren der Tinctur und Ausfällen des Destillationsrückstandes mit Wasser gereiniget.

Wir wollen gleich bemerken, dass in einem Fall das Hauptproduct der Zersetzung aus Paraoxybenzoësäure, in einem andern aus *Phloroglucin* bestand. In diesem letzteren Falle erhielten wir fast gar nichts von dieser Säure, dagegen war die Ausbeute an Phloroglucin merkwürdig gross.

Ein Civilpfund gereinigten Harzes gab circa 40 Grm. Benzoësäure, ausserdem fanden sich kleine Mengen von Oxalsäure und, in jenem Falle, wo die Menge der Paraoxybenzoësäure über die des Phloroglucins überwog, auch nicht unbe-

trächtliche Mengen der früher beschriebenen combinirten Säure $C_{14}H_{12}O_7$, nebst Spuren des Körpers mit der rothen Eisenreaction, den wir beim Benzoëharz gleichfalls schon genannt haben. Endlich gab jene Harzsorte, welche soviel Phloroglucin lieferte, noch eine geringe Menge eines neuen Körpers (*c*) während die Säure $C_{14}H_{12}O_7$ nur spurenweise vorhanden war.

Im ersten Falle, wo die Menge der Paraoxybenzoësäure grösser war, wurde die rothe Krystallmasse, wie sie unmittelbar aus den ätherischen Auszügen erhalten war, in Wasser gelöst, und mit Bleizucker behandelt. Aus dem Niederschlag wurde wie früher die Säure $C_{14}H_{12}O_7$ erhalten, daneben kleine Mengen des Körpers mit der rothen Eisenreaction. Die Analysen der ersteren, bei 120° getrockneten Säure gaben:

		Mittel der Säure aus Benzoë
C = 57,0	57,0 p.C.	57,2 p.C.
H = 4,3	4,8 „	4,2 „

die lufttrockene Substanz verlor 10,8 p.C. Wasser.

Alle Reactionen und sonstigen Verhältnisse liessen nicht verkennen, dass diese Säure mit der aus Benzoë erhaltenen identisch sei. Aus der vom Bleiniederschlag abgelaufenen Flüssigkeit wurde nach dem Entbleien derselben die Paraoxybenzoësäure, die Benzoësäure und das Phloroglucin gewonnen, daneben befindet sich auch noch eine gewisse Menge der früher erwähnten gemischten Säure.

Aus der rohen Krystallisation entfernt man zunächst die Benzoësäure durch Schwefelkohlenstoff, löst hierauf den Rükstand wieder in Wasser, fällt mit Bleizucker (wodurch man den Rest von $C_{14}H_{12}O_7$ auslöst), filtrirt, entbleit das Filtrat mit Schwefelsäure, sättigt es mit Soda ab, und schüttelt es mit Aether aus, der das Phloroglucin aufnimmt: die ausgeschüttelte wässrige Flüssigkeit wird jetzt wieder angesäuert und derselben durch neuen Aether die Paraoxybenzoësäure entzogen.

Die Reinigung derselben, so wie die des Phloroglucins geschah nach schon früher angeführten Methoden.

Die Identität dieser Producte wurde durch sorgfältige

vergleichende Reactionen und Analysen festgestellt. Das getrennte Phloroglucin gab:

$$\left.\begin{array}{rrr} C = & 57{,}0 & 57{,}1 \\ H = & 4{,}9 & 4{,}8 \end{array}\right\} \text{berechnet}$$

die lufttrockene Sbstz. verlor bei 100° 22,1 p.C. Wasser, berechnet 22,2 p.C.

Die Paraoxybenzoësäure gab getrocknet folgende Zahlen:

$$\left.\begin{array}{rrr} C = & 60{,}9 & 60{,}9 \\ H = & 4{,}5 & 4{,}3 \end{array}\right\} \text{berechnet,}$$

die lufttrockene Sbstz. verlor bei 100° 22,1 p.C. Wasser, berechnet 11,5 p.C.

Mit *c* haben wir vorhin einen Körper bezeichnet, der in einem zweiten Versuche gefunden wurde.

Die Hauptmasse des Phloroglucins, die dabei gleich aus dem ätherischen Auszuge auskrystallisirt war, wurde abgepresst, die Mutterlauge wie gewöhnlich mit essigsaurem Blei behandelt, der sehr geringe Niederschlag, der von Säure $C_{14}H_{12}O_7$ und von Protocatechusäure herrührte, abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure vom Blei befreit und wieder eingedampft. Es krystallisirte nun noch eine gewisse Menge von Phloroglucin und Benzoësäure, und als auch diese wieder entfernt waren, bildete sich in der dicklichen Mutterlauge eine neue Krystallkruste von grosser Löslichkeit in kaltem Wasser, die dadurch nach vielem Umkrystallisiren von den letzten Resten von Phloroglucin und Benzoësäure befreit werden konnte, die ihr anfangs noch beigemischt waren. Behandeln mit Kohle lieferte zuletzt die Substanz auch farblos. Ihre Menge war nicht gross und durch die langen Reinigungsoperationen verringerte sie sich so, dass sie zuletzt nur zu wenigen analytischen Versuchen hinreichte. Sie gibt krümliche efflorescirende Krystallvegetationen, die man unter dem Mikroskop als feine Nadeln erkannte. Sie ist von schwach bitterem Geschmack, sehr löslich schon in kaltem Wasser, neutraler Reaction, nicht fällbar durch Metallsalze und gibt mit Eisenchlorid eine schön blaue, aber nicht sehr intensive und bald missfarbig werdende Färbung. Sie reducirt in alkalischer Lösung Kupferoxyd und ebenso eine Lösung von Silbernitrat beim Erwärmen.

Sie erstarrt nach dem Schmelzen strahlig krystallinisch und scheint zum Theil wenigstens sublimirbar zu sein.

Ihr Gewicht vermindert sich bei 120° so wenig, dass man sie für krystallwasserfrei ansehen muss.

Die Analyse gab:

	I.	II.
C =	59,4	59,0
H =	5,9	5,7.

Diesen Zahlen entspricht am besten die Formel $C_9H_{10}O_4$, die auch die der Everninsäure und der Veratrumsäure ist.

		Berechnet	Mittel des Versuchs
C_9 =	108	59,3	59,2
H_{10} =	10	5,5	5,8
O_4 =	64	—	—
	182		

Wir vermutheten, sie möchte vielleicht $\left.\begin{matrix} C_7H_4O_2 \\ H.C_2H_5 \end{matrix}\right\} O_2$, der Aether der Protocatechusäure sein, dessen Bildung während der Operation mit Aether bei Gegenwart von Schwefelsäure (und wohl auch von Salzsäure, die von dem Chlorkaliumgehalte des käuflichen Aetzkalis herrühren konnte), möglich gewesen wäre. Allein wir konnten durch neues Schmelzen mit Kali daraus keine Protocatechusäure abscheiden.

Die Substanz ist aber dadurch zerlegbar, in einen durch Bleizucker fällbaren, und einen davon nicht gefällten Körper. Der Versuch musste mit so geringen Mengen Material angestellt werden, dass die Producte nicht näher untersucht werden konnten. Die Substanz aus dem Bleisalz gab mit Eisenchlorid eine röthliche Farbenreaction, diejenige aus der abgelaufenen Flüssigkeit war leicht krystallisirbar, süss und etwas bitter zugleich, und könnte leicht Phloroglucin enthalten. Ihre Lösung wurde von Eisenchlorid geblaut *).

Die unter den Zersetzungsproducten des Drachenblutes angeführte Oxalsäure, befindet sich in dem Salzrückstand, den man durch Abdampfen der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit erhält. Wir haben diesen mit Weingeist ausgezogen,

*) Die ursprüngliche Substanz lässt sich mit Brom in einen im Wasser unlöslichen, aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirenden Körper überführen, welcher 64,5 p.C. Brom enthielt. Die Formel

$$C_9H_6Br_4O_4$$

verlangt 64,3 p.C. Brom.

aber ausser der Oxalsäure nur spurenweise das erhalten, was wir im ätherischen Auszuge schon gefunden hatten.

Aloë.

Von

H. Hlasiwetz.

Die verwendete Drogue war Socotora Aloë, die sich in heissem Wasser vollständig löste.

Eine vorausgehende Reinigung des Rohmaterials ist (obwohl sie einmal vorgenommen wurde) hier kaum nöthig und ändert nichts an dem Verlauf der Erscheinungen und den erhaltenen Producten.

Das Schmelzen mit Kali muss wegen des Schäumens sehr gut überwacht werden und wurde fortgesetzt, bis der Schaum stark einsank, was (bei Anwendung von 10 Loth Aloë) nach etwa einer halben Stunde der Fall war.

Der ätherische Auszug der, durch Absättigen und Filtriren der Schmelze erhaltenen Flüssigkeit gibt bei angemessener Concentration sehr bald eine bedeutende Krystallisation von *Paraoxybenzoësäure*. Ein Pfund Aloë lieferte an 34 Grm. Rohproduct, und sie ist gewiss das beste Material sich schnell eine grössere Menge dieser Säure zu bereiten.

Es war leicht, sich nach der Reinigung derselben von ihrer Identität mit der aus Benzoë und Drachenblut erhaltenen zu überzeugen.

Die Analysen gaben auch übereinstimmende Resultate und führten zu der Formel:

$C_7H_6O_3$	I.	II.
C = 60,9	60,8	60,5
H = 4,3	4,4	4,3.

Der gefundene Krystallwassergehalt betrug 11,6 p.C., berechnet ist 11,5 p.C.

Das *Silbersalz* gab 43,9 p.C. Silber statt 44,1 p.C. berechnet. Das Krystallisationsvermögen der Säure ist so gross, dass nur Spuren derselben in den Mutterlaugen sich befinden, wenn sie mehrere Tage stehen gelassen werden.

Nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Bleizuckerlösung, fällt ein brauner backender Niederschlag,

der im wesentlichen nichts ist als durch etwas harzige Substanz verunreinigtes *oxalsaures Bleioxyd.*

Die von diesem abfiltrirte, mit Schwefelwasserstoff entbleite Flüssigkeit enthält nun noch einen zweiten interessanten Körper, dessen Vorkommen unter den Zersetzungsproducten eines Harzes nur darum wenig auffällig ist, als früher bei dem Galbanum eine, dem Orcin homologe Verbindung gefunden worden war. *Der aus der Aloë erhaltene Körper ist nämlich nichts anderes als Orcin selber.*

Man gewinnt es, indem man die, bis zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit entweder direct der Destillation unterwirft, oder durch Ausschütteln derselben mit Aether, nachdem man zuvor mit Soda abgesättiget hat. Der letztere Weg liefert das Product schneller rein, während das, auf dem ersteren gewonnene leicht Spuren von Paraoxybenzoësäure enthalten kann und ausserdem von einem gleichzeitig gebildeten öligen Nebenbestandtheile getrennt werden muss.

Nachdem man bei der Destillation die ersten wässerigen viel Essigsäure enthaltenden Parthien gesondert aufgefangen hat, destillirt ein Oel, welches in flachen Schalen sehr bald krystallinisch erstarrt.

Die Masse löst sich in lauem Wasser mit Hinterlassung öliger Tropfen. Die Lösung durch nasse Filter so lange filtrirt, bis sie vollkommen klar ist, und auf dem Wasserbade stark eingeengt, erstarrt in kurzer Zeit zu einem Brei nadelförmiger Krystalle. Diese wurden zuerst in Leinwand, dann zwischen Papier in einer Schraubenpresse abgepresst und neuerdings aus einem Retörtchen destillirt.

Anfangs entwich das Krystallwasser, weiterhin destillirte die Substanz wasserfrei, als farbloses erstarrendes Oel, mit Hinterlassung eines ganz geringen braunen Rückstandes. Spuren von Paraoxybenzoësäure entfernt man durch Auflösen des Destillats in Wasser, Versetzen der Lösung mit kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction und Ausschütteln derselben mit Aether. In der ätherischen Lösung hat man dann das Orcin, welches aus derselben in bekannter Weise leicht gewonnen werden kann.

Das Pfund Aloë lieferte 10—11 Grm. reiner Substanz,

der keine von allen den Eigenschaften fehlte, die man vom Orcin kennt.

Sie krystallisirte mit einem Molekül Krystallwasser und bei der Analyse der entwässerten Substanz wurden Zahlen erhalten, die genau der Formel $C_7H_8O_2$ entsprachen.

		Berechnet	Gefunden
C_7	= 96	67,7	67,5
H_8	= 8	6,5	6,6
O_2	= 32	—	—
	136		

		Berechnet	Gefunden
$C_7H_8O_2$	= 136	—	—
H_2O	= 18	12,6	12,6
	154		

Es wurde ferner die Bromverbindung dargestellt und in ihr 65,7 p.C. Brom gefunden, während die Rechnung 66,5 p.C. verlangt.

Auch die, von de Luynes*) zuletzt beschriebene Verwandlung des Orcins durch Salpetersäure-Dämpfe in einen sich mit rother Farbe lösenden Köper, so wie die Verbindungsfähigkeit mit schwefelsaurem Chinin wurde bestätigt gefunden**).

Es wäre möglich, dass die Paraoxybenzoësäure und das Orcin, Zersetzungsproducte der Aloëresinsäure Kosmann's sind: (Chem. Centralblatt 1864, 345)

$$\underbrace{C_{15}H_{16}O_7}_{\text{Aloëresinsäure}} + O = \underbrace{C_7H_6O_3}_{\text{Paraoxybenzoësäure}} + \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}} + CO_2 + H_2O$$

Es wird aber erst am Schlusse dieser Untersuchung, bei welcher sich Herr J. Malin auf das dankenswertheste be-

*) Dies. Journ. 92, 249.

**) Diese Verbindung, die de Luynes nur als ein festwerdendes Oel beschreibt, wurde übrigens in schönen Krystallen erhalten, wenn das angewandte Orcin ganz rein war.

Beim Vermischen von nicht allzu concentrirter Lösung desselben mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Chinin, die mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, trübte sich zuerst die Flüssigkeit, wurde nach weiterem Zusatz der Chininlösung aber wieder klar und bald darauf begannen sich kleine concentrisch gruppirte Nadeln zu bilden. Bei Anwendung von nicht ganz reinem Orcin schied sich die Verbindung ölig aus.

Quajakharz	Drachenblut	Benzoë	Galbanum	Aloë
enthält	*enthält*	*enthält*	*enthält*	*enthält*
$C_{20}H_{20}O_2$ Guajakharzsäure.	$C_{20}H_{20}O_2$ (?) (In Aether lösliches Harz nach Johnston)	$C_{35}H_{34}O_7$ α Harz (?) $C_{30}H_{44}O_{4,5}$ β „ (?) $C_{15}H_{40}O_{2,5}$ γ „ (?) $C_{23}H_{20}O_6$ Benzoëzimmtsre. $C_7H_6O_2$ Benzoësäure	$C_{20}H_{20}O_3$ (?) Harz $C_{10}H_{16}$ Galb-Oel (Gummi)	$C_{17}H_{18}O_7$ Aloin $C_{15}H_{16}O_7$ Aloëresinsäure
Gibt trocken destillirt	*Gibt trocken destillirt*	*Gibt trocken destillirt*	*Gibt trocken destillirt*	*Gibt trocken destillirt*
$C_{19}H_{22}O_3$ Pyroguajacin $C_8H_{10}O_2$ Kreosot $C_7H_8O_2$ Guajacol C_5H_8O Guajacen	C_8H_8 Metastyrol C_7H_8 Toluol $C_7H_6O_2$ Benzoësäure	$C_7H_6O_2$ Benzoësäure C_6H_6O Phenylalkohol	$C_{20}H_{30}O$ *) $C_6H_4O_2$ Umbelliferon	$C_8H_{12}O_3$ Aloisol
Mit Kali oxydirt	*Mit Kali oxydirt*	*Mit Kali oxydirt*	*Mit Kali oxydirt*	*Mit Kali oxydirt*
	$C_{14}H_{12}O_7$ { Paraoxybenzoësre. / Protecatechusäure	$C_{14}H_{12}O_7$		
$C_9H_{10}O_3$ *)	$C_9H_8O_5$ (?) *)	$C_9H_8O_5$ (?)		
	$C_7H_6O_2$ Benzoësäure	$C_7H_6O_2$ Benzoësäure		$C_7H_8O_2$ Orcin
	$C_7H_6O_3$ Paraoxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$ Paraoxybenzoësre.		$C_7H_6O_3$ Paraoxybenzoësre.
$C_7H_6O_4$ Protocatechusre.	$C_7H_6O_4$ Protocatechusäure	$C_7H_6O_4$ Protocatechusre.		
	$C_6H_6O_3$ Phloroglucin	$C_6H_6O_2$ Oxyphensäure	$C_6H_6O_2$ Resorcin	

*) Annalen 130, 353.

*) Körper mit der rothen Eisenreaction.

*) Annalen 119, 263.

theiligt hat, angemessen sein, hierüber eine bestimme Ansicht auszusprechen,

Für diessmal mag nur noch eine tabellarische Zusammenstellung (s. vorhergehende Seite) die bis jetzt gekannten Bestandtheile und Zersetzungsproducte einiger Harze überschaulich machen.

XVII.

Ueber eine neue, der Cumarsäure isomere Säure.

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. zu Wien. Bd. 52.)

Wie in vorstehender Abhandlung gezeigt wurde, liefert die Aloë bei der Zersetzung mit Kalihydrat Paraoxybenzoësäure und Orcin.

Ich habe mich seitdem in Gemeinschaft mit Hrn. J. Malin mit Versuchen beschäftigt, die Verbindungen aufzufinden, aus denen diese Zersetzungsproducte müssen hervorgegangen sein.

Das erste derselben nun, die Paraoxybenzoësäure, verdankt seine Entstehung einer, der Cumarsäure isomeren Säure, die *Paracumarsäure* genannt sein mag, und deren Beschreibung diese Zeilen gelten.

Man gewinnt sie in sehr einfacher Weise schon dadurch, dass man die Aloë in etwa dem zweifachen ihres Gewichtes heissen Wassers löst, dann auf das Pfund Aloë 5 Loth Schwefelsäurehydrat zusetzt (das man zuvor mit Wasser verdünnt hat) und das Gemisch in einer Porzellanschale eine Stunde lang im Sieden erhält.

Beim Auskühlen scheidet sich dann eine beträchtliche Menge eines pechartigen Harzes aus; die davon abgegossene, durch Stehen geklärte, oder durch nasse Filter filtrirte Flüssigkeit schüttelt man zweimal mit Aether aus, destillirt den Aether ab, und überlässt den Rückstand von der Destillation der Krystallisation.

Das, mit einem gelben Harz noch stark verunreinigte Rohproduct reinigt man durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol.

Zuletzt löst man in siedendem Wasser, und entfärbt mit Thierkohle.

Etwas reichlicher wird die Ausbeute, wenn man die siedende Lösung der Aloë vor der Behandlung mit Schwefelsäure mit Bleizucker von dem grössten Theil des Harzes befreit, das in ihr enthalten ist.

Auf diesen Zusatz fällt sogar eine bedeutende Menge desselben als weiche, schwarze, pechartige Masse heraus, eine andere scheidet sich beim Auskühlen ab.

Die ganze, klare, ziemlich helle, davon abgegossene Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure entbleit, filtrirt, dann mit einem weiteren Zusatz dieser Säure in dem Verhältniss wie früher gekocht, die erkaltete saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt u. s. w. 5 Pfund Aloë gaben 24 Grm. Rohproduct.

Die erhaltene Substanz ist, wie erwähnt, eine Säure, die in der Aloë, wie es scheint, nicht als solche präformirt enthalten ist. Nicht mit Schwefelsäure behandelte Aloëlösungen geben an Aether nichts ab als kleine Mengen eines gelben Harzes. Vielleicht ist es ein Glukosid, welches unter dem Einfluss der Schwefelsäure gespalten wird.

Die Paraeumarsäure ist farblos, und krystallisirt in hübschen, glänzenden, spröden Nadeln; am schnellsten aus einer wässerigen, etwas langsamer, aber schöner aus einer verdünnten alkoholischen Lösung.

Meistens sind die zuerst anschiessenden Krystalle sichelförmig gekrümmt, und garbenartig verwachsen.

Kaltes Wasser löst sehr wenig, siedendes völlig, am leichtesten warmer Alkohol und Aether.

Sie reagirt stark sauer und ist fast geschmacklos.

Sie schmilzt bei 179—180°. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgoldbraune Färbung. Sie reducirt auch beim Erwärmen nicht eine Lösung von Silbersalpeter, noch alkalische Kupferoxydlösung, und gibt mit Metallsalzen keine Fällungen.

Die lufttrockene Substanz verlor bis auf 130° erhitzt, blos 1 bis 1,5 p.C. Wasser.

Die Analysen der getrockneten Säure ergaben:

$\underbrace{C_9H_8O_3}$	Berechnet	I.	II.
C	65,8	65,4	65,8
H	4,9	4,9	5,0

Ammoniumsalz. Die Säure löst sich sehr leicht in Ammoniakflüssigkeit, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, krystallisirt in sehr schönen, breiten, farblosen Tafeln des monoklinoëdrischen Systems.

$\underbrace{C_9H_7(NH_4)O_3}$	Berechnet	Gefunden
C	59,6	59,3
H	6,1	6,0

$C_9H_7(NH_4)O_3$	Berechnet	Gefunden
H_2O	9,5	9,9

Cadmiumsalz. Eine Lösung des Ammoniaksalzes mit einer Lösung von Chlorcadmium versetzt, gibt bald sternförmig gruppirte Nadeln des Cadmiumsalzes.

$\underbrace{C_9H_7CdO_3}$	Berechnet	Gefunden
Cd	25,4	25,5

$C_9H_7CdO_3$	Berechnet	Gefunden
$1^1/_2H_2O$	10,9	10,9

Kupfersalz. Die Lösung des Ammoniaksalzes gibt beim Vermischen mit einer Lösung von Kupfervitriol sofort eine reichliche Ausscheidung grünlich-blauer Nadeln des Kupfersalzes.

$\underbrace{C_9H_7CuO_3}$	Berechnet	Gefunden
C	55,5	55,5
H	3,6	4,0
Cu	16,2	16,1

$C_9H_7CuO_3$	Berechnet	Gefunden
$3H_2O$	21,7	21,5

Silbersalz. Es fällt als weisser voluminöser Niederschlag beim Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung des Ammoniaksalzes. Es wurde bei Luftabschluss gewaschen, zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet, wobei es sich ein wenig färbte.

$\underbrace{C_9H_7AgO_3}$	Berechnet	Gefunden
Ag	39,9	40,0

$C_9H_7AgO_3$	Berechnet	Gefunden
H_2O	6,2	6,6

Diese analytischen Daten werden genügen, um die Formel der Säure $C_9H_8O_3$ festzustellen.

Von den Zersetzungsproducten wurden bis jetzt nur das, durch Salpetersäure, und das beim Schmelzen mit Kali entstehende untersucht.

Das erste ist Pikrinsäure, das zweite *Paraoxybenzoësäure.* Kocht man die Paracumarsäure mit rauchender Salpetersäure in einer Schale bis zum Aufhören der Entwicklung rother Dämpfe, so krystallisiren nach kurzer Zeit aus der gelben Flüssigkeit gelbliche Blättchen und Prismen, die sich in siedendem Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen, und aus der auskühlenden Flüssigkeit schnell wieder in strohgelben Krystallen anschiessen.

Sie zeigten vollkommen das Verhalten der Pikrinsäure und gaben bei der Analyse auch die, für diese berechneten Zahlen. (Gefunden: C 31,0 H 1,5; Berechnet: C 31,4 H 1,3.)

Mit der dreifachen Menge Kalihydrat geschmolzen, wird die Paracumarsäure oxydirt. Löst man die Schmelze in Wasser, sättigt mit Schwefelsäure ab, und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt beim Abdestilliren derselben ein krystallisirender Rückstand.

Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Substanz besass alle Eigenschaften, die zuletzt an der *Paraoxybenzoësäure* aus Aloë beobachtet worden waren, und vollständig deren Zusammensetzung.

Man fand in der lufttrockenen Substanz 11,6 Grm. Krystallwasser und in der trockenen C 60,7 H 4,6.

Berechnet ist nach der Formel $C_7H_6O_3.H_2O$, C 60,9, H 4,3, Wasser 11,5.

Die Paracumarsäure steht demnach zur Paraoxybenzoësäure in demselben Verhältniss wie die Cumarsäure zur Salicylsäure.

Früher schon, als die vorliegende Untersuchung begonnen wurde, hatte Herr Prof. Rochleder aus der Aloë eine krystallisirte Säure erhalten, die nach einer Probe, die er zu überlassen so gütig war, alle die Eigenschaften der Paracumarsäure, und auch ihre Zusammensetzung besitzt.

Allein die Säure Rochleder's enthält einen Gehalt von Krystallwasser, der der Formel $C_9H_8O_3.H_2O$ entspricht, der

der hier beschriebenen abgeht, selbst wenn sie aus Wasser krystallisirt war.

Die Analyse derselben gab:

$\underbrace{C_9H_8O_3}$	Berechnet	Gefunden
C	65,8	65,6
H	4,9	5,1

$C_9H_8O_3$ H_2O	Berechnet	Gefunden	
	9,9	9,2	9,3

Uebrigens gab sie mit Salpetersäure oxydirt Pikrinsäure und mit Kali geschmolzen, Paraoxybenzoësäure.

Die letztere wurde analysirt, und C 60,6, H 4,6 erhalten.

Die Salze dieser Säure entstehen auf demselben Wege mit derselben Leichtigkeit und gleichen den paracumarsauren vollkommen, so dass, dürfte man von der hervorgehobenen Differenz im Wassergehalte absehen, man die Säure unbedingt für identisch mit der Paracumarsäure erklären würde.

Ueber die Methode ihrer Gewinnung theilte Herr Prof. Rochleder folgendes mit:

„Wird Aloë mit ($^1/_{25}$ vom Gewicht) Natronhydrat und Wasser gekocht, bis nach kurzer Zeit das Schäumen aufhört, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Aether geschüttelt, so färbt sich dieser goldgelb, und nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine gelbe Masse zurück, die krystallinisch ist. Sie wird mit Wasser ausgekocht, und durch ein nasses Filter filtrirt. Die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle werden mit Thierkohle bis zur Entfärbung behandelt."

Seiner Angabe nach ist jedoch die Ausbeute geringer als nach dem ersteren Verfahren.

XVIII.

Ueber das Phloroglucin.

Von

H. Hlasiwetz.

(Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 52.)

Phloroglucin und Jodwasserstoff. Der Jodwasserstoff wirkt nicht reducirend auf Phloroglucin, sondern beschränkt sich

darauf, ihm Wasser zu entziehen. Das dadurch entstehende Product, erhält man auch mit Chlorwasserstoff.

Die Reaction wurde mit Jodwasserstoff von 1,5 spec. Gew. in zugeschmolzenem Rohr bei einer Temperatur von 140° C. vorgenommen. Es hatte sich eine flockig krystallinische Substanz gebildet, welche auf einem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen werden konnte.

Sie war selbst in siedendem schwer löslich, und fiel beim Filtriren der Lösung aus der auskühlenden Flüssigkeit schnell wieder heraus. Von etwas färbender Beimengung und einer Spur allenfalls vorhandenen Phloroglucins wurde sie durch Behandlung mit Aether befreit.

Sie bestand aus mikroskopischen, in viel kochendem Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen, fast geschmacklosen Schüppchen von neutraler Reaction.

Mit Salzsäure war dieselbe noch leichter rein zu erhalten.

Eine Lösung von Phloroglucin in concentrirter Salzsäure wurde etwa zwei Stunden lang auf der angegebenen Temperatur erhalten, und die ausgeschiedenen Krystallschuppen durch Auswaschen und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt.

Als der Versuch mit Jodwasserstoff unter Zugabe von etwas Phosphor bei 200° wiederholt wurde, war ein Theil des Productes in eine kohlige Masse verwandelt, ein anderer erwies sich, obwohl sehr unrein, doch als identisch mit dem früheren.

Die Substanz enthält Krystallwasser, welches bei 120° entweicht. Man fand in zwei Versuchen im Mittel 13,2 p.C.

Die Analyse gab:

$C_{12}H_{10}O_5$	Berechnet	I.	II.
C	61,5	61,7	61,5
H	4,3	4,5	4,3

	Berechnet	Gefunden
$C_{12}H_{10}O_5$		
$2H_2O$	13,3	13,2

Der Vorgang ist demnach:

$$\underbrace{2(C_6H_6O_3)}_{\text{Phloroglucin}} = \underbrace{C_{12}H_{10}O_5}_{} + H_2O$$

und die neue Verbindung verhält sich zum Phloroglucin wie ein Aether zu seinem Alkohol.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Phloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\C_6H_5O_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{neuer Körper}}$$

Phloroglucin-Chinin. Vermischt man eine nicht zu verdünnte Lösung von Phloroglucin mit einer von schwefelsaurem Chinin, die man mit etwas Schwefelsäure sauer gemacht hat, so bilden sich in der Flüssigkeit schnell schöne, 2—3 Mm. lange, concentrisch gruppirte Nadeln, die mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem leicht umkrystallisirt werden können. (Die angewandten Mengen waren 5 Grm. schwefelsaures Chinin mit wenig verdünnter Schwefelsäure in 20 CC. Wasser gelöst, und 2 Grm. Phloroglucin in 10 CC. Wasser gelöst.)

Diese leichte Verbindbarkeit des Phloroglucin's mit Chinin ist charakteristisch: es theilt diese Eigenschaft mit dem Orcin und dem Resorcin*).

Die Analyse führte zu der Formel:

$C_{20}H_{24}N_2O_2 . SO_3 + C_6H_3O_3$ für die getrocknete, und

$C_{20}H_{24}N_2O_2 . SO_3 + C_6H_3O_3 . 3H_2O$ für die krystallisirte Substanz.

$\underbrace{C_{26}H_{30}N_2O_5SO_3}$

	Berechnet	Gefunden
C	58,8	58,3
H	5,6	5,7
SO_3	15,0	14,6

$C_{26}H_{30}N_2O_5 . SO_3$	Berechnet	Gefunden	
$3H_2O$	9,2	9,5	9,2

*) Für die Krystalle des, unter den gleichen Verhältnissen entstehenden schwefelsauren Orcin-Chinins wurde von Herrn Malin folgende Formel erhalten:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_2\\C_7H_8O_2\end{matrix}\right\}SO_3}$$

	Berechnet	Gefunden
C_{27}	61,3	61,0
H_{32}	6,1	6,1
N_2	—	—
O_4	—	—
SO_3	15,1	15,2

$C_{27}H_{32}N_2O_4 . SO_3$	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	6,8	7,1

XIX.

Ueber einige neue Derivate des Indigotins.

Das Isatin geht bekanntlich durch Einfluss von Wasserstoff im Entstehungsmoment (Zink und Salzsäure) in Isatyd über. P. Schützenberger (Compt. rend. t. 61, 284) versuchte desshalb, ob durch kräftigere Reductionsmittel, wie Jodwasserstoffsäure und höhere Temperatur als 100° nicht eine noch weitergehende Reduction oder etwa gar eine Regeneration des Indigotins erzielt werden könnte.

Der Versuch hat diess nun zwar nicht bestätigt, dagegen erhielt der Verf. bei 130° und 140° mehrere neue Producte.

Das reine Isatin wurde in verschlossenen Gefässen mit einer Lösung von Jodwasserstoffsäure erhitzt, welche 45° B. zeigte. Es scheidet sich sehr viel Jod ab, während anfangs Isatyd, dann eine amorphe dunkelgrüne Masse entsteht, welche in Wasser unlöslich ist.

Diese Masse durch Waschen mit schwefliger Säure von allem Jod befreit, ist ein Gemenge von drei neuen Substanzen, welche durch Alkohol und Aether getrennt werden können. Kochender Alkohol zieht eine ziemlich lösliche weisse Substanz aus und dann nur nach wiederholtem Behandeln eine wenig lösliche violettrothe Masse. Es bleibt ein ziemlich reichlicher grüner Rückstand, der in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die concentrirte alkoholische Lösung wurde durch Wasser gefällt und der getrocknete Niederschlag mit Aether behandelt, in welchem sich die rothe Substanz löst, während die weisse ungelöst zurückbleibt.

Die weisse Substanz kann durch Krystallisation aus Alkohol oder concentrirter Essigsäure gereinigt werden. Sie bildet feine mikroskopische Nadeln.

Die rothe Substanz durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhalten, ist noch von einer kleinen Menge des weissen Körpers begleitet; man wäscht sie mit warmer Natronlauge und löst sie dann in kochender krystallisirbarer Essigsäure, woraus sie sich beim Erkalten in feinen dunkelrothen Nadeln abscheidet.

Dieser letzte Körper steht dem Indin ziemlich nahe, wie es Laurent durch Einwirkung von Natronhydrat auf Schwefelisatyd erhielt, ist aber wegen seiner Zusammensetzung und wegen gewisser Eigenschaften nicht identisch mit demselben.

Die grüne Substanz von drei Bereitungen (I, II, III) stammend, gab bei 120° getrocknet

	I.		II.	III.	
C	70,11	70,27	71,10	70,25	69,74
H	4,36	4,51	4,41	4,68	4,37

Diess entspricht der Formel:

$$C_{32}H_{24}N_4O_5 = 4(\underbrace{C_8H_5NO_2}_{\text{Isatin}}) + 4H - 3O$$

welche verlangt C = 70,58; H = 4,41 p.C.

Die weisse Substanz gab bei 120° getrocknet:

C	74,57	74,76	—
H	4,59	4,57	4,53

entsprechend der Formel:

$$C_{32}H_{24}N_4O_3 = 4(C_8H_5NO_2) + 4H - 5O.$$

Berechnet: C = 75,00; H = 4,65 p.C.

Die rothe Substanz auch bei 120° getrocknet gab:

	I.		II. (reiner)
C	73,31	73,34	75,04
H	5,83	5,68	5,59

$$C_{35}H_{28}N_4O_3 = 4(C_8H_5NO_2) + 8H - 5O.$$

Berechnet: C = 74,41; H = 5,42 p.C.

Die rothe sowohl als die grüne Substanz nehmen unter den Einfluss von Reductionsmitteln Wasserstoff auf und verwandeln sich in weisse oder gelbe Körper, welche durch Oxydation wieder die ursprünglichen Stoffe liefern.

Der Verf. schlägt für diese drei Stoffe folgende Namen vor: *Isatochlorin* (grüne Substanz), *Isatopurpurin* (rothe) und *Isaton* (weisse Substanz).

XX.

Zur Chemie und Technik der Fette.

Von

Dr. P. Bolley,

Professor der technischen Chemie am Schweiz. Polytechnikum.

Die *Oelsäure* der nicht trocknenden Oele und Fette (Oleinsäure, Elainsäure) ist seit der vor 20 Jahren vorgenommenen mühevollen und trefflichen Untersuchung von Gottlieb*) nicht mehr Gegenstand eingehender Forschung gewesen, wohl darum hauptsächlich, weil durch jene Untersuchung gewisse Widersprüche ihre Lösung gefunden haben, die sich in den Resultaten anderer Chemiker, namentlich Varrentrapp's**) und Bromeis's***) zeigten, welche sich mit derselben Säure beschäftigten. Wenn, hinsichtlich der Zusammensetzung und hauptsächlichsten Eigenschaften der Oelsäure, die Gottlieb'sche Arbeit als eine abschliessende gilt, so sind doch noch mehrere Fragen offen geblieben, die für die Technik der Fette von höchster Wichtigkeit sind. Die neuere Stearinsäure-Fabrikation dreht sich ganz um das Verhalten der fetten Säuren in höherer Temperatur, — ihre Destillirbarkeit, — und obschon seit Jahren unermessliche Mengen der fetten Säuren und Neutralfette der Destillation unterworfen werden, ist doch keineswegs eine zuverlässige Angabe über die Flüchtigkeit der Oelsäure und die Producte der Destillation vorhanden; das was man hierüber liest, ist im Gegentheil sehr widerspruchsvoll.

So sagt Varrentrapp: „Das condensirbare Destillat besteht bei weitem der grössten Menge nach aus einem Kohlenwasserstoff, aus etwas mit überdestillirter unzersetzter Oelsäure und aus der krystallinischen Substanz der Fettsäure (Sebacylsäure)".

Gottlieb berichtet hierüber folgendes: Wenn Oelsäure oder oleinhaltige Fette der trocknen Destillation unterworfen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 57, 33 ff.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 35, 196.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 42, 55. Butterölsäure.

werden, so verdichten sich nebst den bekannten Producten der Destillation nicht unbeträchtliche Mengen von Caprinsäure und Caprylsäure, welche in den flüchtigen Kohlenwasserstoffen des Destillates gelöst bleiben. Um sie von den übrigen zugleich entstehenden Körpern zu trennen, ist es am besten das Uebergegangene mit einer ziemlich verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron unter öfters wiederholtem Schütteln zu digeriren, wodurch die genannten Säuren mit Fettsäure und etwas unzerlegter Oelsäure, sowie Spuren von Essigsäure an Natron gebunden werden.

C. Bromeis giebt von seiner aus Butter dargestellten Oelsäure an, dass sie bei ungewöhnlich niedriger Temperatur farblos, *aber vollkommen* zersetzt übergehe.

v. Gorup-Besanez sagt in seinem Handbuche: „Die Oelsäure ist eine nicht flüchtige, das heisst nicht ohne Zersetzung flüchtige Säure."

In dem ausgezeichneten Berichte von Prof. Stas in Brüssel über die auf der Londoner Industrieausstellung repräsentirte Industrie der Fettwaaren, der mir im Augenblick nur in dem Auszug von E. Kopp, im Moniteur scientifique vorliegt, heisst es wörtlich übersetzt:

„In einem Dampfstrom gehen Margarinsäure und Palmitinsäure gegen 170°—180° über, Oelsäure bedarf 200° und Stearinsäure 230° C."

Ferner sagt Stas über diese Vorgänge:

„So lange die Temperatur sich zwischen 220 und 240° bewegt, sind $^4/_5$ des Destillates stets ungefärbt; steigt sie über 260°, so beginnt das Destillat sich etwas zu färben, bei 290° ist die Färbung merklich und bei 320—335° ist sie schon gelbbraun."

„Ferner erleiden die Fettsäuren, und namentlich die Oleinsäure und Stearinsäure, bei etwa 300° C. eine Zersetzung. Es bilden sich aus der Oelsäure namentlich Kohlenwasserstoffe und gefärbte Materien, die den Destillaten den bekannten Dichroismus und den üblen Geruch ertheilen. Um ihnen den Geruch zu nehmen, muss man sie erstens längere Zeit mit Wasserdampf behandeln, der unter einer Gewichtsabnahme

von 5—10 p.C. die Kohlenwasserstoffe entzieht, und zweitens nochmals destilliren."

„Was ist wohl die Ursache, dass die Industriellen sich zu so hohen Destillationstemperaturen genöthigt sehen? Beinahe ausnahmslos die Unvollkommenheit der Verseifung, die 25—30 p.C. Neutralfett in dem Product zurücklässt."

Dubrunfaut und Wilson haben gezeigt, dass Palmöl erst bei 290° C. ungefähr und Talg bei 315—320° C. sich verseifen und destilliren: bei diesen Temperaturen aber werden sowohl Oelsäure als Glycerin schon zersetzt in Kohlenwasserstoff und Acroleïn.

Will man diesen Uebelständen begegnen, so muss man entweder das System der Verseifung ändern oder die Destillation unterbrechen, sobald Acroleïn auftritt, und den Rückstand nochmals verseifen.

Stas ist der Meinung, *die Oelsäure und wahrscheinlich auch die Stearinsäure seien nicht ohne tiefergehende Zersetzung destillirbar; er glaubt nicht an ihre gänzliche Flüchtigkeit.* „Weiss man doch z. B., dass die destillirte Oelsäure keine Elaidinsäure mehr liefert, weder durch salpetrige Säure, noch Quecksilbernitrat das salpetrige Säure enthält, noch durch schweflige Säure. Dieselbe soll aber nach Roubaix und Oudeckoven feste Fettsäuren hervorzubringen im Stande sein, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure behandle."

„Wirklich findet man in der destillirten Oelsäure feste Fettsäuren, die vor ihrer Destillation nicht darin existirten. Anderseits findet man in den Destillationsproducten nach der schwefelsauren Verseifung durch Ausziehen der Bleisalze mit Aether feste Fettsäuren, deren Schmelzpunkt 28—30° ist. In Talg aber finden sich nicht feste Säuren von solch' niedrigem Schmelzpunkt und die Sache verdiente wirklich exactere Untersuchung."

Es geht aus den Worten von Stas nicht genau hervor, ob er sagen will, die Oelsäure sei in einem Dampfstrom von 200° C. ohne Zersetzung destillirbar, ohne Dampf aber nicht, oder ob der obere Passus nur soviel heissen soll, dass sich die Oelsäure unter angegebenen Umständen verflüchtigt, offen lassend, ob unzersetzt oder zersetzt, während später die An-

sicht ausgesprochen wird, sie sei ohne Zersetzung nicht flüchtig. Dieser letztern Ansicht stehen die Versuche von Varrentrapp und Gottlieb gegenüber, nach welchen stets ein Theil Oelsäure unzersetzt übergeht: Die von den genannten Chemikern beobachtete Thatsache kann vernünftiger Weise nur so gedeutet werden, dass der Destillationsvorgang ungleichmässig geleitet wurde, indem in einem gewissen Stadium desselben unzersetzte Oelsäure überging, in einem andern aber Zersetzung derselben eintrat. Ist ein Theil der Oelsäure flüchtig, so muss auch unter den richtigen Bedingungen der Destillation *alle* flüchtig sein.

Die Frage der Flüchtigkeit oder Nichtdestillirbarkeit der Oelsäure steht im Vordergrund aller übrigen und an sie knüpfen sich mehrere andere: welche Eigenschaften hat das Destillationsproduct? Treffen diese ganz genau zusammen mit denjenigen der Oelsäure vor der Destillation? Bilden sich noch andere Producte und von welcher Beschaffenheit, und werden namentlich feste Säuren gebildet? Diese Fragen konnten nur einer Entscheidung näher gebracht werden durch Wiederaufnahme der Destillation der Oelsäure.

Zu diesem Zwecke hat Herr Borgmann aus Wiesbaden in Verbindung mit mir die nachfolgende Arbeit unternommen.

Wir machten bei einem ersten Destillationsversuch mit Oelsäure, die aus roher käuflicher (aus Kalkverseifung hervorgegangener), durch Bindung an *Blei*, Ausziehen des *Bleisalzes* mit *Aether*, Abdampfen des *Aethers* und *Zerlegung* des *Bleisalzes* mit *Chlorwasserstoff* erhalten worden, daher spurweise mit den Oxydationsproducten gemischt war, die Erfahrung, dass auch bei sehr sorgfältig geführter Heizung der Retorte theils brennbare Gase und neben wenig saurem wässerigen Destillationsproduct, obenauf ein öliges erhalten wurde, das schon weitgehende Zersetzung der Oelsäure verrieth. Es roch unangenehm brenzlich, war dunkelgelbgrün gefärbt, liess sich nur zum geringern Theil verseifen. Die erhaltene Seife wurde in Aether gelöst, die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, das Bleisalz mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedene ölige Flüssigkeit gewaschen und gesammelt. Dieselbe erstarrte bei + 7° C. Es war des verseifbaren Theils in dem

öligen Destillat so wenig, dass von weiterer Untersuchung der fetten destillirten Säure abgestanden werden musste. Die wässerige Flüssigkeit reagirte sauer; durch Binden der Säure oder Säuren an Natron und Wiederzerlegen wurde eine geringe Menge einer dicklichen Flüssigkeit erhalten, die nach Buttersäure und Essigsäure roch. Auf diesem Wege war wenig Aussicht vorhanden zu klarer Einsicht in die Natur der Destillationsproducte zu gelangen, weil auch grössere Mengen des Materials in zu Vielerlei zerfallend, wenig Ausbeute an bestimmten gut charakterisirten Producten gab.

Es wurde desshalb die Destillation in einem Strom überhitzten Wasserdampfes versucht.

Die zu verschiedenen in dieser Weise vorgenommenen Destillationen angewandte Oelsäure war theils aus dem krystallisirten Barytsalz nach der Methode von Gottlieb, theils nur aus dem Bleisalz dargestellt worden. Von beiden hatte man sich überzeugt, das sie frei seien von festen fetten Säuren, was für die uns vorliegende Frage die Hauptsache war. Beide Säuren waren schwach gelblich, rochen fettig, die aus dem Bleisalz dargestellte daneben noch schwach ranzig. Beide Säuren verhielten sich bei der Destillation ganz gleich, d. h. es konnte in den Destillationsproducten kein Unterschied wahrgenommen werden. Ohne diese vorgängige Beobachtung würde die unvollkommen gereinigte Oelsäure als Arbeitsmaterial nicht beibehalten worden sein. Der Apparat bestand aus einer Glasretorte, die zur Lieferung des Dampfes mit Wasser gefüllt war, der Dampf strömte durch ein etwa 3' langes mit Bimssteinstücken gefülltes schmiedeeisernes, gegen die Retorte hin etwas geneigtes, in einem langen Rostfeuer liegendes Rohr, von da in die Vorlage, welche die Oelsäure enthielt. Diese Vorlage befand sich in einem Sandbade, und war aussen mit der Dampfzufuhrröhre mit einer Oeffnung für ein Thermometer und dem möglichst weiten Abzugsrohr für die Destillationsproducte versehen, die sich in einer zweiten Vorlage verdichteten. Durch Erwärmung des Sandbades unter dem Oelsäuregefäss, und durch das Rostfeuer, in dem das eiserne Dampfrohr lag, konnte die Temperatur beliebig regulirt werden.

Es wurde eine Portion Oelsäure in diesem Apparate unter möglichstem Einhalten einer Temperatur zwischen 300° und 320° C. destillirt. Der übergegangene wässerige Theil der Flüssigkeit verhielt sich wie in dem beschriebenen Versuch der Destillation ohne Wasser; er reagirte sauer und bestand zum Theil wenigstens aus den niedrigsten Gliedern der Reihe, der einbasischen fetten Säuren. Essigsäure und Buttersäure gaben sich deutlich durch ihren Geruch zu erkennen. Die ölige Flüssigkeit war weniger gefärbt als im vorigen Fall, aber sie hatte einen fremdartigen, von dem der Oelsäure abweichenden Geruch. Sie wurde an einem kühlen Ort in einem nur theilweise damit gefüllten Glase sich selbst überlassen. Man konnte bald die Ausscheidung fester hautiger Theilchen beobachten. Diese schienen sich vorzugsweise an der Oberfläche zu bilden und diess veranlasste mehrere Versuche, die dahin zielten, die Bildung dieses Körpers durch einen Luftstrom zu befördern. Die Resultate waren sämmtlich negativ. Es wurde nur sehr wenig von dieser Substanz gebildet, und da man bei einem andern später erhaltenen Destillat die Bildung des festen Körpers auch am Boden der Flüssigkeit vor sich gehen sah, muss die Meinung, er sei ein Oxydationsproduct, aufgegeben werden. Es wurde bei mehrfacher Wiederholung der Darstellung eines Destillates auf die beschriebene Weise stets nur so wenig von dieser Substanz erhalten, dass eine Elementaranalyse nicht vorgenommen, höchstens einige Reactionen und physikalische Eigenschaften festgestellt werden konnten.

Die Schmelzpunkte, die an der starren Ausscheidung aus verschiedenen Destillaten beobachtet wurden, schwankten sehr, und zwar wurden beobachtet die Schmelztemperatur von 30° C., 54° C., 71° C., 97° C. Es zeigte sich hieran sowohl, dass man mit Mischungen zu thun hatte, als in dem weitern Umstande, dass bei einem Versuche der Verseifung mit der am schwersten schmelzbaren Substanz ein grosser Theil unverseift blieb. Stets war der feste Körper in Alkohol löslich und die Lösung röthete Lakmuspapier. Die feste Masse bestand zum Theil aus festen Säuren, zum Theil aus neutralen Kohlenwasserstoffen.

Der flüssig gebliebene ölige Theil war, bei mehreren Destillationen mit Wasserdampf und über 300° C. ausgeführt, ähnlich wie bei der Destillation ohne Wasserdampf nur theilweise verseifbar, bestand also grösstentheils aus Zersetzungsproducten der Oelsäure. Es wurde nun eine Destillation bei 250° C. im nämlichen Apparate vorgenommen. Das ölige Destillat war farblos, wasserklar, geruchlos, etwas dickflüssig, im wässerigen Theile waren nur Spuren saurer Körper bemerkbar. Aus dem öligen Destillat schied sich auch bei längerem Stehen nicht das Geringste ab. Es war vollkommen mit Kalilauge verseifbar, die Seife liess sich in überschüssiger Kalilauge ganz so zu einer Gallerte lösen, wie nicht destillirte Oelsäure, mit der ein genau parallel laufender Versuch vorgenommen wurde. Mit salpetriger Säure behandelt, lieferte es Elaidinsäure bei 45° C. schmelzend. Auf + 4° C. abgekühlt, erstarrte das ölige Liquidum und schmolz wieder bei 14° C. Das Barytsalz, aus dem Kalisalz durch Fällung mit Chlorbaryum dargestellt, wurde analysirt.

Zur Barytbestimmung wurden angewandt 1,3070 Gr. ölsaurer Baryt. Dieser gab 0,3668 Gr. $BaO, CO_2 = 19{,}51$ p.C. Ba,

Zur Verbrennung des Barytsalzes wurden angewandt 0,1955 Gr. bei 100° getrockneter Substanz. Diese lieferten 0,433 Gr. CO_2 und mit Hinzurechnung der an den zurückbleibenden BaO,CO_2 gebundenen $= 0{,}445\ CO_2$ und 0,1706 Wasser. Es berechnet sich

$C_{36}H_{33}BaO_4$		Gefunden wurden nach Obigem	Gottlieb fand im Mittel von 2 Analysen
C	= 61,8	61,95	61,51
H	= 9,44	9,6	9,43
Ba	= 19,6	19,55	19,64
O	= 9,15	8,94	9,41
	99,99	100,00	99,99

Die Identität des destillirten Körpers und der Oelsäure unterliegt keinem Zweifel. Es ist hervorzuheben, dass sich die destillirte Oelsäure nicht, oder nur äusserst langsam bei Berührung mit Sauerstoff verändert. Ein halbgefülltes wochenlang gestandenes, oft geöffnetes Glas enthielt die Säure farb- und geruchlos ohne die geringste Veränderung.

Wir glauben daher, dass diese Oelsäure sehr rein sei,

und dass die Veränderlichkeit der nicht destillirten von geringen Spuren fremder Körper, die ihr beigemengt sind, herkomme.

Aus der Untersuchung geht hervor:

1) Dass die Oelsäure im Wasserdampfstrom von 250° C. unzersetzt überdestillire.
2) Dass die Bildung fester Körper, saurer und neutraler, in der destillirten Säure nur dann statthabe, wenn die Destillation bei höherer Temperatur vollzogen wurde.

Hieran knüpfen sich mehrere praktische Folgerungen.

1) Die käufliche Oelsäure, welche durch sogenannte saure Verseifung und Destillation gewonnen wurde, wird zur Darstellung von Natronseifen von den Seifensiedern ganz verworfen und ist desshalb weit billiger, als die durch Kalkverseifung bei der Stearinsäure-Fabrikation erhaltene.

Stas sagt in seinem Berichte hierüber: „Die aus der Kalkverseifung hervorgegangene Oelsäure kostet im Handel etwa 10 p.C. mehr als die destillirte, weil die Sodaseife aus letzterer gemacht nicht soviel Wasser zurückzuhalten im Stande ist, als die aus der erstern dargestellte, wesshalb die Seifenfabrikanten erstere vorziehen."

Es sagt über den gleichen Gegenstand Dr. H. L. Buff: *)

„Die destillirte Oelsäure besitzt einen scharfen unangenehmen Geruch und hat die Kaliseife nicht die Fähigkeit sich in alkalischer Lauge aufzulösen."

Dieses Alles ist nur der Fall, wenn die Oelsäure bei zu hoher Temperatur destillirt wurde. Der Misskredit solcher Säuren lässt sich gewiss auf die reichliche Bildung von Zersetzungsproducten zurückführen. Bei 250° C. destillirte Oelsäure würde zu diesen Bemängelungen nicht Anlass geben können. Es fragt sich nur, ob Dampfstrom und eine Temperatur von 250° C. hinreichen, die schon durch Schwefelsäure ausgeschiedenen fetten Säure sämmtlich zu verflüchtigen, d. h. ob Stearinsäure und Palmitinsäure nicht eine höhere, die

*) Ueber die Fette und die Fabrikation der Fettsäuren. Inauguraldissertation. Göttingen 1863.

Zersetzung der Oelsäure bedingende Temperatur bedürfen. Nach Stas (s. oben) sollte das der Fall sein.

Fraglich ist dabei ferner, ob die durch Schwefelsäure von Glycerin getrennte Oelsäure nicht schon verändert wurde, so dass sich diese anders verhält, als die durch basische Verseifung gewonnene.

Schwerlich ist zu erwarten, dass die Temperatur, die nöthig ist, um ölsaure Glyceride im Dampfstrom (ohne vorangegangene saure oder basische Verseifung) beim Betrieb im Grossen vollkommen zu spalten, so niedrig gehalten werden kann, dass die Oelsäure sich nicht zersetzt, doch ist diess noch keineswegs eine entschiedene Sache, und Versuche nach dieser Richtung werden aus andern Gründen wohl nicht ausbleiben.

2. Es wird bei der Stearinsäurefabrikation der Hauptvorzug des Destillationsverfahrens vor der Kalkverseifung in der Vermehrung der starren fetten Säuren und entsprechender Verminderung der flüssigen gesucht. Wie ist diese Annahme mit den bisher gemachten exactern Erfahrungen in Einklang zu bringen, oder woher mag sie überhaupt kommen?

Eines ist hierbei jedenfalls mit im Spiele, worauf schon Varrentrapp 1840 aufmerksam machte, dass die starren Säuren nach der Kalkverseifung stets zu einem gewissen Theil in der flüssigen Oelsäure gelöst bleiben, während sie aus dem Destillat, worin ein grosser Theil der Oelsäure zersetzt ist, sich vollkommener abscheiden. Diess ist aber nicht die einzige Ursache der Vermehrung der festen Säuren. Wir haben Grund anzunehmen, dass die Erscheinung der Ausscheidung starrer Körper in verstärktem Maasse eintritt, wenn bei noch höherer Temperatur als 300—320°, die wir anwandten, destillirt wird. Aus der Untersuchung von Gottlieb, der stets starke Zersetzung der Oelsäure erhielt, geht diess deutlicher hervor. Seine Zersetzungsproducte saurer Art waren theils in Wasser lösliche, darunter die zwar erst bei 127° C. schmelzende, aber hier nicht in Frage kommende Sebacylsäure, theils in Wasser unlösliche und darunter verseifbare, namentlich Capryl- und Caprinsäure bei 9 und 29,5° C. schmelzend. Wir haben zu den sauren, starren, fetten Säuren, die

wir begreiflicher Weise nicht in grösserer Menge erhielten, weil wir die Destillation möglichst so einrichteten, um Zersetzung zu vermeiden, noch unverseifbare feste Fette, Kohlenwasserstoffe erhalten, auch sie tragen gewiss einiges zur Vermehrung der Ausbeute an festen Fetten bei. Im Uebrigen scheint das Verlangen von Stas nach Aufklärung der Erscheinung, dass in destillirten Fetten sich Säuren vom Schmelzpunkt 28—30° C. finden, durch die Nachweisung der Caprinsäure durch Gottlieb erledigt.

XXI.

Gegenseitige Einwirkung des Glycerins und der Oxalsäure. Vortheilhafte Darstellung der Ameisensäure und ihrer Aether.

Von

Lorin.

(Compt. rend. t. 61, 382 u. 385.)

1) Industrielle Darstellung der 56proc. Ameisensäure. Man erhitzt das Gemenge von gewöhnlicher Oxalsäure mit entwässertem oder käuflichen Glycerin. Die Reaction beginnt bei 75° und ist bei 90° in vollkommenem Gange. Während Kohlensäure entweicht, geht eine wässerige Flüssigkeit über, welche Ameisensäure enthält; man setzt, nachdem die Gasentwickelung etwas aufgehört hat, eine neue Portion Oxalsäure zu, welche augenblicklich wieder zersetzt wird. Die nun übergehende Flüssigkeit ist reicher an Ameisensäure und wird durch successiven Zusatz von Oxalsäure immer reicher, bis die Gränze erreicht wird, welche sich durch Betrachtung der Gleichung ergibt:

$$C_4H_2O_8, 4HO = C_2H_2O_4 + 4HO + 2CO_2.$$

Hiernach liefern 126 Grm. krystallisirte Oxalsäure 82 Grm. wässerige Ameisensäure, in welcher 56 p.C. wasserfreie Säure enthalten sind, und man sieht, dass eine solche Gränze existiren muss, weil bei der immer entstehenden und wieder zerfallenden Verbindung der Ameisensäure mit dem Glycerin die Menge des vom Glycerin eliminirten Wassers äquivalent ist, der von

der Ameisensäure, welche in jedem Augenblick der Reaction entsteht, gebundenen.

In einer Reihe von Versuchen, wo 1 Kilogrm. Oxalsäure in Portionen von 250 Grm. zugesetzt wurden, ergab die Titrirung der wässerigen Oxalsäure die Zahlen 24, 44, 53; in einer anderen Reihe 17, 33, 41, 46, 50, 51,5 p.C. Der Titer erhöht sich also sehr rasch und der Ueberschuss an Wasser, welchen die ersten Producte zeigen, scheint von der Bildung einer Verbindung des Glycerins mit der Ameisensäure herzurühren. Die Säure selbst scheint nur von constantem Titer zu entstehen, von dem Augenblicke an, wo diese Verbindung aufhört sich zu bilden. Dieser Gränze entsprechen 70 p.C. der Ameisensäure, welche nöthig wäre, um alles Glycerin in ein Monoformin umzuwandeln.

Diese Gewinnung von Ameisensäure geht so regelmässig und glatt vor sich, dass man sie eine der leichtesten chemischen Operationen nennen kann. Bei Anwendung von 1 Kilogrm. Glycerin und allmählichem Zusatz von je 250 Grm. Oxalsäure erhält man leicht für 1 Kilogrm. Säure 650 Grm. Ameisensäure von 56 p.C. oder wenn man bis zur Sättigung des Glycerins fortschreitet, erhält man aus 1 Kilo Oxalsäure 1,5 Kilo Ameisensäure von 25 p.C. und man ist erst nach sehr langer Zeit genöthigt, das Glycerin zu erneuern, was nicht erforderlich wäre, wenn man die Verluste vermeiden könnte und wenn die Oxalsäure nicht kleine Mengen von Unreinigkeiten enthielte.

2) Ameisensäure von 75 p.C. Man lässt auf gesättigtes Glycerin entwässerte Oxalsäure einwirken. Die Einwirkung der Wärme muss hier sehr gemässigt werden, um ein Ueberschäumen zu vermeiden. Die Zersetzung der Oxalsäure beginnt bei 50° und der mittlere Titer der Ameisensäure ist 75.

3) Krystallisirbare Ameisensäure oder Ameisensäuremonohydrat. Der Verf. wendete anfangs statt des bisher gebrauchten Bleisalzes das ameisensaure Kupfer an und zersetzte dieses nach dem Entwässern mit Schwefelwasserstoff. Dieses Salz ist verhältnissmässig sehr löslich, leicht krystallisirt zu erhalten und lässt sich sehr leicht entwässern und durch Schwefelwasserstoff zersetzen. Es ist aber noch vortheilhafter,

zur Entfernung der 25 p.C. Wasser aus der Ameisensäure, die entwässerte Oxalsäure zu benutzen. Lässt man diese Säure auf Ameisensäure von 70 p.C. einwirken, so erhöht sich die Temperatur, die Mischung wird bei vorsichtigem Erhitzen flüssig und krystallisirt beim ruhigen Stehen; destillirt man nun nach dem Decantiren, um die gelöste Oxalsäure zu entfernen, so erhält man Ameisensäure von nahe 100 p.C. und durch genügendes Abkühlen krystallisirte Ameisensäure.

4) Bei diesen Versuchen beobachtete der Verf., dass unter allen Formiaten das ameisensaure Kupfer allein bei Zersetzung durch Wärme Ameisensäure von gewisser Concentration (82 p.C.) gibt. Durch Zersetzung mit Schwefelsäure gaben die Formiate selbst bei vorsichtigem Verfahren selten Säure von 70 p.C. und immer nur in relativ kleiner Menge. Ebenso verhalten sich die zweifach ameisensauren Salze. Die Spaltung der gewöhnlichen oder entwässerten Oxalsäure unter dem Einfluss von Essig- und Ameisensäure kann mit Vortheil zur Darstellung der Ameisensäure angewendet werden. Die entwässerte Oxalsäure allein vorsichtig erwärmt, gab eine beträchtliche Menge Ameisensäure von 55 p.C. Als der Verf. Säure von 57,5 p.C. über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur stellte, beobachtete er, dass die Absorption des Wassers immer rascher von Statten geht, als die der Säure, bis der Titer endlich 63 p.C. zeigt und dass auch neue gekochte Schwefelsäure diesen Titer wenig ändert, so dass unter diesen Umständen ein Hydrat von der Formel $C_2H_2O_4, 3HO$ zu existiren scheint.

Aus diesen Versuchen ergeben sich übrigens auch die besten Methoden zur Darstellung des Formamids und des reinen Kohlenoxydgases aus Ameisensäure und Schwefelsäure.

5) Darstellung der Ameisensäureäther. Der Amyläther der Ameisensäure und Buttersäure haben durch ihren angenehmen Geruch die grösste Aehnlichkeit mit dem Essigsäureamyläther; ihrer technischen Verwendung stand bisher aber der hohe Preis der beiden Säuren entgegen. Da nun die Ameisensäure so leicht zu erhalten ist, so steht der Gewinnung der verschiedenen Ameisensäureäther durchaus nichts mehr entgegen und in der That erhält man dieselben sehr leicht,

wenn man dem gesättigten Glycerin gleichzeitig Oxalsäure und den entsprechenden Alkohol zusetzt. Die entstehende Ameisensäure verbindet sich in *statu nascendi* mit dem Alkohol; man lässt die Dämpfe anfangs in die Retorte zurückfliessen und destillirt nachdem die Zersetzung der Oxalsäure vollendet ist und reinigt den Aether wie gewöhnlich. Der Verf. erhielt bei Anwendung von 500 Grm. Amylalkohol das gleiche Gewicht Ameisensäureamyläther.

XXII.

Ueber das Zirkonium.

Von

L. Troost.

(Compt. rend. t. 61, 109.)

Das *krystallisirte Zirkonium*, wie ich es erhalten habe, ist sehr hart und sehr glänzend, es ist in Farbe, Glanz und Brüchigkeit dem Antimon am ähnlichsten. Es bildet breite Blätter, welche sich sehr leicht spalten nach zwei Ebenen, die unter sich einen Winkel von 93° bilden und zu der am besten entwickelten Oberfläche unter einen Winkel von 103° geneigt sind. Diese Messungen sind aber nicht sehr genau, weil die Blätter, welche ich bis jetzt erhalten habe, bei einer Breite von oft 1 Cm., nur eine Dicke von $^1/_{10}$—$^2/_{10}$ Mm. haben. Ihre Form ist daher wahrscheinlich von einem schiefen gleichseitigen Prisma abzuleiten.

Das spec. Gew. des krystallisirten Zirkoniums ist 4,15, also fast ganz gleich mit dem der Zirkonerde. Es ist bekannt, dass das krystallisirte Silicium gleichfalls ein mit der Kieselsäure fast gleiches spec. Gew. hat. Das Zirkonium ist ohne Zweifel schwieriger schmelzbar, als das Silicium, die Schwierigkeiten jedoch, welche sich beim Schmelzen eines Körpers zeigen, welcher dünne, sehr zerbrechliche Blätter bildet, lassen es gewagt erscheinen, eine bestimmte Ansicht über den Schmelzpunkt auszusprechen.

Das krystallisirte Zirkonium widersteht in lebhafter Rothgluth der Einwirkung des Sauerstoffs; in der Weissgluth bedeckt es sich mit einer *dünnen* irisirenden Oxydschicht, welche

das darunter liegende Metall vor weiterer Einwirkung schützt. Es brennt nur in der Knallgasflamme mit Flamme.

In Chlor verbrennt es bei Dunkelrothgluth unter Erglühen und gibt Chlorzirkonium. Schmelzendes Kalihydrat wird von Zirkonium zersetzt, indem sich das Metall oxydirt und Wasserstoff entweicht. Die gegenseitige Einwirkung hört auf, wenn das Kali vollkommen wasserfrei ist. Schmelzendes salpetersaures oder chlorsaures Kali sind ohne Wirkung auf das krystallisirte Zirkonium. Erhitzt man Zirkonium lange Zeit mit Kieselsäure bis zur Weissgluth, so bildet sich Zirkon und Silicium; Borsäure wird unter gleichen Umständen nicht wesentlich angegriffen.

Kalte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen in der Kälte das Zirkonium nicht an, in der Wärme und im concentrirten Zustand wirken sie langsam darauf ein. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure wird in der Dunkelrothgluth zersetzt, es bildet sich dasselbe Chlorür, wie mit Chlorgas, aber es entstehen keine niederen Chlorüre wie bei Silicium. Concentrirte wässerige Chlorwasserstoffsäure ist in der Kälte ohne Wirkung; es unterscheidet sich dadurch das Zirkonium vom Aluminium. Bei 50° beginnt jedoch Einwirkung der Säure, die aber bei 100° noch langsam ist. Königswasser wirkt in der Kälte nur langsam, ziemlich rasch aber in der Wärme. Das beste Lösungsmittel ist Fluorwasserstoffsäure, welche in concentrirter oder verdünnter Lösung selbst in der Kälte ziemlich rasch auf das Zirkonium einwirkt und es unterscheidet sich dasselbe dadurch vom Silicium, welches bekanntlich von Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird.

Ich habe das krystallisirte Zirkonium erhalten durch Erhitzen von 1 Theil des Doppelfluorürs von Zirkonium und Kalium mit $1^1/_2$ Th. Aluminium in einem Tiegel aus Gasretortenkohle und bei einer Temperatur, die bis zur Eisenschmelzhitze stieg. Nach den Erkalten des Tiegels findet man die krystallinischen Blätter auf der Oberfläche des Aluminiums gegen einander angeordnet, wie die Blätter eines Buches. Man löst durch Salzsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser gemischt ist, den Aluminiumregulus und erhält alsdann ausser den Zirkoniumblättern auch noch Blätter

einer Zirkonium-Aluminium-Legirung. Beide Körper scheinen sich wegen ihrer Aehnlichkeit in allen Verhältnissen ineinander zu lösen.

Die Reaction des Aluminiums auf das Doppelfluorür findet auch bei viel niedrigerer Temperatur statt, man erhält aber dann fast nur die erwähnte Aluminiumlegirung.

Statt des Fluorkaliumdoppelsalzes kann auch die entsprechende Chlorverbindung von Natrium und Zirkonium angewendet werden.

Die Analyse von 541 Mgrm. krystallisirtem Zirkonium gab

722	Mgrm.	Zirkonerde	entsprechend	533 Zirkonium,
13	„	Thonerde	„	7 Aluminium,
7	„	Kieselsäure	„	3 Silicium.

Von anderen Versuchen zur Darstellung des Zirkoniums erwähne ich folgende.

Ich liess Chlorzirkoniumdampf mit einem Wasserstoffstrom auf in einer Porcellanröhre erhitztes Aluminium einwirken und erhielt dabei eine schwammige Masse, auf deren Oberfläche sich mikroskopisch kleine sehr schöne Krystallchen zeigten. Ferner unterwarf ich das Kaliumdoppelfluorür oder das Natriumdoppelchlorür der Einwirkung der Säule und erhielt sehr glänzende krystallinische Blättchen, welche das Wasser selbst in der Kälte zersetzten, gerade wie diess das durch die Säule dargestellte Aluminium thut.

Graphit-Zirkonium. Die Graphitform scheint nur unter sehr speciellen Bedingungen zu existiren. Ich erhielt das Zirkonium in Form kleiner schuppiger sehr leichter Blättchen von stahlgrauer Farbe, als ich Eisen bei Kupferschmelzhitze auf Natriumzirkonat einwirken liess.

Amorphes Zirkonium. Das amorphe Zirkonium wurde 1824 von Berzelius zum ersten Male dargestellt durch Zersetzung des Zirkoniumkaliumfluorürs mit Kalium. Es bildet ein der Kohle ähnliches Pulver, welches die Elektricität schlecht leitet und sehr entzündlich ist; wird es z. B. in der Leere erhitzt und nach dem Erkalten in die Luft gebracht, so brennt es wie pyrophorisches Eisen. An freier Luft erhitzt, verbrennt es unter der Rothgluth.

Ich erhielt amorphes Zirkonium mit allen Eigenschaften wie sie Berzelius beschreibt, bei Anwendung der verschiedenen Methoden, durch welche man leicht einen Aluminiumregulus und krystallisirtes Silicium erhält. So entsteht es, wenn man Chlorzirkoniumdampf über Natrium streichen lässt, welches in einer Porcellanröhre zur Rothgluth erhitzt ist oder wenn man in einem Tiegel Zirkoniumnatriumchlorür mit Natrium oder mit Natrium und Zink erhitzt. Das Natrium kann auch durch Magnesium ersetzt werden.

Diese Untersuchungen scheinen darzuthun, dass das Zirkonium in der Familie des Kohlenstoffs eine ähnliche Rolle spielt, wie das Antimon in der Familie des Stickstoffs; es bildet den Uebergang zwischen dem nicht metallischen Silicium und dem metallischen Aluminium und gehört demnach der von H. Deville aufgestellten natürlichen Gruppe an: Kohlenstoff, Bor, Silicium, Zirkonium, Aluminium.

XXIII.

Ueber die niederen Oxydationsstufen des Molybdäns.

Von

Rammelsberg.

(A. d. Monatsber. d. Berliner Akad. Novbr. 1865.)

In einer ausführlichen Arbeit hat Berzelius die Vielzahl der Molybdänoxyde auf drei reducirt, Oxydul, Oxyd und Säure, für welche er das Sauerstoffverhältniss von 1 : 2 : 3 annahm.

Die Zusammensetzung des höchsten dieser Oxyde, der *Molybdänsäure*, wurde von ihm indirect ermittelt; spätere Versuche von Svanberg und Struve einerseits, von Berlin andererseits, haben eine Correction nöthig gemacht, und wir nehmen jetzt an, dass die Molybdänsäure 12 Th. Sauerstoff gegen 23 Th. Molybdän enthält.

Das dunkelbraune Molybdänoxyd, MoO_2, enthält nur 8 Th. Sauerstoff auf 23 Molybdän. Da sich, den Erfahrungen von Uhrlaub zufolge, bei der Reduction der Molybdänsäure bei Gegenwart von Ammoniak stets etwas Molybdännitretamid bildet, so darf man annehmen, dass das von Berzelius analy-

sirte Oxyd ein wenig Stickstoff und Wasserstoff enthalten habe. Indessen hat dieser Umstand kaum einen Einfluss auf das Resultat gehabt, denn Svanberg und Struve sowohl, als auch H. Rose, welche später das Molybdänoxyd durch Reduction der Säure in Wasserstoff darstellten, fanden ebenfalls, dass der Sauerstoffverlust ein Drittel beträgt, und ich darf hinzufügen, dass meine eigenen Versuche dasselbe ergeben haben.

Was nun aber die niedrigste Oxydationsstufe, das *Molybdänoxydul*, anbetrifft, so hat Berzelius dessen Zusammensetzung gar nicht ermittelt; er bemerkt blos, die Analysen hätten kein befriedigendes Resultat ergeben. Nach Berzelius soll dieses MoO durch Reduction der Molybdänsäure mittelst Zink und Chlorwasserstoffsäure sich bilden.

Schon vor längerer Zeit fand v. Kobell, dass beim Kochen des natürlichen molybdänsauren Bleioxyds (Gelbbleierz) mit Chlorwasserstoffsäure und metallischem Kupfer eine braunrothe Auflösung entsteht, und so viel Kupfer sich auflöst, dass der Molybdänsäure die Hälfte ihres Sauerstoffs entzogen wird, mithin ein *Sesquioxyd*, Mo_2O_3 hierbei sich bildet.

Svanberg und Struve fanden, dass Molybdänsäure bei längerem Glühen in Wasserstoff die Hälfte ihres Sauerstoffs verliert; es dürfte dieses Resultat aber wohl ein zufälliges, und der graue Rückstand keine homogene Substanz gewesen sein.

Berzelius hatte ein dem Oxydul entsprechendes Chlorid, MoCl, beschrieben. Blomstrand zeigte jedoch, dass diess ein Sesquichlorid, Mo_2Cl_3, ist, und bewies zugleich, dass die Molybdänsäure durch Chlorwasserstoffsäure und Zink gleichfalls zu Sesquioxyd reducirt wird.

Hiernach muss die Existenz eines Molybdänoxyduls vorläufig als nicht erwiesen gelten und es werden die Sauerstoffmultipla der drei Oxyde, statt 1 : 2 : 3 jetzt = $1^1/_2 : 2 : 3 =$ 3 : 4 : 6. Die sogenannten Molybdänoxydulsalze sind Sesquioxydsalze.

Im Nachfolgenden erlaube ich mir, meine Erfahrungen über die Bildung der niederen Oxyde aus der Molybdänsäure vorzulegen.

Molybdänsäure verliert beim Erhitzen in *Wasserstoff* ihren Sauerstoff, indem zuerst ein blaues molybdänsaures Molybdänoxyd, dann braunes Oxyd (MoO_2), schliesslich metallisches Molybdän entsteht. Zur vollständigen Reduction reicht eine intensive Rothglühhitze aus; denn in einem Versuch betrug der Verlust 34,31 p.C. (berechnet 34,28 p.C.).

Ich habe sodann die Reduction der Säure durch *Zink* bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure untersucht. Statt der reinen Säure wandte ich öfter ein molybdänsaures Ammoniak an, dessen Säuregehalt durch einen besonderen Versuch ermittelt war. Die Zusammensetzung des in der braunen Auflösung enthaltenen Oxyds habe ich volumetrisch durch übermangansaures Kali bestimmt. Die Auflösungen der niederen Molybdänoxyde werden dadurch zu Molybdänsäure oxydirt, und der der verbrauchten Menge entsprechende Sauerstoff ist der, welcher das niedere Oxyd in Molybdänsäure verwandelt. Kennt man also den ursprünglichen Gehalt der Flüssigkeit an Molybdänsäure, so berechnet sich leicht die Zusammensetzung des niederen Oxyds.

Meine Versuche bestätigen die Angabe Blomstrand's, dass durch die Wirkung des Zinks und der Chlorwasserstoffsäure sich Molybdänsesquioxyd bildet.

Wird Molybdänsäure mit *Kupfer* und Chlorwasserstoffsäure gekocht, so löst sich eine gewisse Menge Kupfer als Chlorür auf, und die Flüssigkeit geht durch grün in braun über. Eine Reihe von Versuchen, mit der Säure selbst, mit molybdänsaurem Ammoniak und mit Gelbbleierz lehrte, dass auch in diesem Fall die Säure die Hälfte ihres Sauerstoffs verliert und zu Sesquioxyd wird.

Behandelt man die Auflösung von Molybdänsäure oder von einem ihrer Salze in Chlorwasserstoffsäure mit metallischem *Molybdän*, so entsteht zuerst eine tiefblaue Auflösung von molybdänsaurem Molybdänoxyd. Ich habe gefunden, dass bei längerer Einwirkung und bei anhaltendem Erhitzen zuletzt eine braune Auflösung erhalten wird. Sie konnte Molybdänsesquioxyd enthalten, wiewohl Berzelius behauptet, sie enthalte Molybdänbioxyd, was er indessen nicht untersucht hat.

Die reducirende Wirkung des Molybdäns ist offenbar

schwächer als die des Zinks und Kupfers, und daher kommt es, dass man bei nicht hinreichend langer Behandlung in dem entstandenen Oxyde etwas zuviel Sauerstoff findet. Diejenigen meiner Versuche, bei welchen der Sauerstoffgehalt der relativ niedrigste war, ergaben die Richtigkeit von Berzelius's Behauptung. Es bildet sich hierbei nicht Sesquioxyd, sondern Bioxyd, MoO_2, d. h. der Säure wird nur ein Drittel des Sauerstoffs entzogen. Durch Ammoniak wird ein Hydrat dieses Oxyds von der Farbe des Eisenoxyds gefällt, diess aber, wie die braune Auflösung überhaupt, oxydiren sich an der Luft sehr bald, und gehen schliesslich in Molybdänsäure über.

Ich habe ferner versucht, das *blaue Molybdänoxyd* darzustellen. Schon Berzelius hatte ein solches aus molybdänsaurem Ammoniak und Molybdänchlorid dargestellt und $= Mo_3O_{14} = \dot{M}o\ddot{M}o_4$ gefunden. Indem ich die braune Auflösung des Bioxyds mit molybdänsaurem Ammoniak vermischte, erhielt ich $Mo_2O_5 + 2aq. = \dot{M}o\ddot{M}o + 3aq.$, welches in Wasser eine dunkelblaue Auflösung bildet, aus welcher es durch Salmiak gefällt wird.

Bei der Darstellung dieses Körpers setzt sich ein anderer in kleinen braunen Krystallen ab, die einer neuen Verbindung angehören, welche durch $(2\,\dot{M}o\ddot{M}o + \dot{A}m\ddot{M}o_2) + 9aq.$ bezeichnet wird. Bei Luftabschluss erhitzt, verwandelt es sich unter Verlust von Wasser und Ammoniak in blaues $Mo_3O_8 = \dot{M}o\ddot{M}o_2$.

Wir kennen also nun drei blaue Verbindungen, in denen 1 At. Molybdänoxyd mit 1, 2 und 4 At. Molybdänsäure vereinigt ist, und den beiden ersten, die ich hier nachgewiesen habe, entsprechen Blomstrand's grünes und braunes Acichlorid.

Vergleicht man das Molybdän mit dem Wolfram, so sieht man, dass die Analogie in den Oxyden eine vollkommene wäre, wenn es, was nicht unwahrscheinlich ist, auch bei letzterem ein Sesquioxyd gäbe.

Mo_2O_3	W_2O_3 unbekannt
MoO_2	WO_2
MoO_3	WO_3
Mo_2O_5	W_2O_5

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass in neuester Zeit Delafontaine und Marignac die molybdänsauren Salze der

Alkalien ihrer Zusammensetzung und Form nach genau untersucht haben, und zu dem Resultat gelangt sind, dass die gewöhnlich entstehenden Salze weder $\dot{R}_2\ddot{M}o_5$ (Sauerstoff = 1:7,5) noch $\dot{R}_4\ddot{M}o_9$ (Sauerstoff = 1:6,75) sind, wie bisher angenommen wurde, sondern $\dot{R}_3\ddot{M}o_7$ (S. = 1:7), d. h. so, wie die gewöhnlichen Wolframiate nach Lotz und Scheibler. Ich bemerke blos, dass meine Erfahrungen an dem Ammoniumsalz hiermit völlig im Einklang sind.

XXIV.

Ueber die Krystallform der Lithionsalze und deren Isomorphie mit Natronsalzen.

Von

Rammelsberg.

(A. d. Monatsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin.)

Sehr wenige Lithionverbindungen sind bisher krystallographisch untersucht worden, und keine derselben hat sich mit einer analog zusammengesetzten von Kali, Natron oder einer anderen Basis vergleichen lassen. So ist die Frage über ihre Stellung in Hinsicht auf Isomorphie direct nicht gelöst. Blos das beständige Zusammenvorkommen des Lithiums mit Natrium, Kalium, Rubidium etc. in gewissen Mineralien liess auf die Isomorphie der Verbindungen schliessen, und einige wenige Angaben über künstlich dargestellte isomorphe Mischungen schienen denselben Schluss zu gestatten.

Ich habe mich bemüht, die Formen der Lithionsalze näher zu untersuchen, um isomorphe Mischungen derselben mit Kali-, Natron- und Ammoniaksalzen darzustellen. Einen Theil der erlangten Resultate erlaube ich mir vorläufig hier mitzutheilen.

Schwefelsaures Lithion, und zwar angeblich wasserfreies, ist von Schabus in seiner bekannten Arbeit als sechsgliedrig (vollflächig) beschrieben worden, hätte demnach eine andere Form als die wasserfreien Sulfate der übrigen Alkalien. Das Salz, welches ich untersucht habe, enthält 1 At. Wasser; es ist zwei- und eingliedrig, mit Vorherrschen der Flächen der *Verticalzone*, a:b:c = 0,8278:1:1,2021, Winkel der schiefen

Axen a und c = 70° 29′. Früher schon hat Grailich diese Form gemessen, aber nichts über den Wassergehalt mitgetheilt, so dass seine Angaben nicht benutzt werden konnten.

Chromsaures Lithion. Das einfache Chromat bildet rothbraune Krystalle, welche sich jedoch mit denen des Sulfats nicht vergleichen lassen, weil sie 2 At. Wasser enthalten. Sie sind zweigliedrig, a:b:c = 0,6619:1:0,4663. Das Bichromat, gleichfalls 2 At. Wasser enthaltend, liefert braunschwarze zerfliessliche nicht bestimmbare Krystalle.

Unterschwefelsaures Lithion, bisher noch nicht beschrieben, enthält gleich dem Natronsalz 2 At. Wasser, und ist in der That mit diesem isomorph, das erste directe Beispiel der Isomorphie beider Alkalien.

Von mannigfachem Interesse dürften die isomorphen Mischungen von schwefelsaurem Lithion und schwefelsaurem Natron sein, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Lässt man die Auflösung beider Sulfate in dem Verhältniss gleicher Atome freiwillig verdunsten, so erhält man zuvörderst Krystalle von zum Theil ansehnlicher Grösse, theils wasserhell, theils trübe. Die Form derselben ist eine sechsgliedrig-rhomboëdrische; sie ist meistens eine Combination eines Rhomboëders, dessen Endkantenwinkel = 102° 28′, welches ich als das Hauptrhomboëder betrachte, mit seinem ersten schärferen wozu untergeordnet die Endfläche und das zweite sechsseitige Prisma treten. Zwei Umstände machen diese Krystalle sehr interessant, zunächtst das Vorkommen gewisser Flächen, welche an künstlichen Krystallen noch nicht beobachtet worden sind: es sind dies zwei Dihexaëder zweiter Ordnung, das eine aus der Diagonalzone des Hauptrhomboëders. Die Zonenlage beider Formen ergeben ihre Zeichen und die Messungen haben sie bestätigt; sie sind = 2a:a:2a:$^8/_3$ c und $^4/_3$ c, das erste ist das zweifach schärfere des letzten. Da ein Dihexaëder zweiter Ordnung, wenn es dem Gesetz der rhomboëdrischen Hemiëdrie unterliegt, seine äussere Form bekanntlich nicht ändern kann, so müssen diese Formen hier wie in ähnlichen Fällen als hemiëdrische aufgefasst werden. Endlich habe ich des zweiten schärferen Rhomboëders zu erwähnen, welches den Flächenreichthum dieser Krystalle noch

vermehrt, und welches neben dem schärferen Dihexaëder in die Diagonalzone des ersten schärferen fällt.

Neben diesen Krystallen, deren symmetrische Ausbildung das sechsgliedrige System unverkennbar zur Schau trägt, finden sich nun andere, anscheinend zwei- und eingliedrige, die jedoch, wenn man ihre Hauptzonen am Goniometer durchmisst, sich als identisch mit den übrigen herausstellen. Ihr fremdartiges Ansehen verdanken sie lediglich der an rhomboëdrischen Krystallen ungewöhnlichen Ausdehnung nach der Diagonalzone einer der drei Flächen des Hauptrhomboëders, so dass die Flächen dieser Zone scheinbar zur Horizontalzone einer zwei- und eingliedrigen Combination werden.

In dieser isomorphen Mischung ist aber jedes der beiden Sulfate mit 3 At. Wasser verbunden, und deshalb ist ihre Form mit derjenigen der beiden Salze nicht vergleichbar. Krystalle des ersten Anschusses enthielten 1 At. Lithionsalz gegen 3 At. Natronsalz,

$$\left.\begin{matrix}{}^3/_4\,\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\\ {}^1/_4\,\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}\end{matrix}\right\}\ddot{\mathrm{S}} + 3\,\mathrm{aq.}$$

In der Sitzung vom 9. Januar 1843 hat Mitscherlich ganz kurz die Existenz eines Doppelsalzes beider Sulfate angekündigt, eine bestimmte Formel jedoch nicht mitgetheilt. Da er aber sagt, es bilde spitze Rhomboëder von 77° 32′, und das erste schärfere Rhomboëder an der zuvor erwähnten Mischung 77°25′ ergab, so darf man glauben, dass dies dasselbe Salz gewesen sei.

Ein zweiter Anschuss lieferte Krystalle von derselben Form, in denen jedoch schon etwas mehr Lithion enthalten war. Sie enthielten nämlich 1 At. Lithion gegen 2 At. Natron.

XXV.

Ueber den Klipsteinit, ein neues Mangansilicat.

Von

Prof. Dr. F. v. Kobell.

Das Mineral, welches ich zu Ehren seines Entdeckers, des Herrn Prof. v. Klipstein in Giessen, *Klipsteinit* nenne,

kommt zu Herbornsseelbach bei Dillenburg vor. Prof. v. Klipstein theilte mir darüber Folgendes mit:

„Die Grube Bornberg bei Herborn im Dillenburg'schen baut auf einem 5 bis 6′ mächtigen, feinkörnigen Grünstein (Diabas) durchsetzenden, Eisensteinlager mit steilem (50°) Einfallen gegen Osten. Die in deutlichen Lagen (Schichten) von sehr abweichender Stärke abgetheilte Lagerstätte besteht vom Liegenden nach dem Hangenden aus folgenden Hauptabtheilungen:

1) Eisenkiesel 1 bis 2′ mächtig,

2) Dichter Rotheisenstein, stark thonhaltig und übergehend und alternirend mit ockrigen Schichten, zum Theil mit schiefriger Grundlage 1 bis $2^1/_2$′,

3) Das neue Manganerz 1 bis $1^1/_2$′ mächtig, in Schichten von $^1/_4$ bis 3″, die Lagen zum Theil wieder aus Lamellen von ein oder mehreren Linien bestehend."

Das Mineral ist dicht, mit flachmuscheligem Bruche wenig fettartig glänzend, auch metallähnlich schimmernd, dunkel leberbraun, ins Röthlichbraune und Graue übergehend, mit rothbraunem Strich. Manche Parthien sind lichte-leberbraun und röthlich, dann an dünnen Kanten durchscheinend; während die meisten Stücke undurchsichtig sind; jene sind manchmal mit Dialogit gemengt.

Die Härte steht zwischen Apatit und Orthoklas, spröde. Spec. Gew. 3,5.

Vor dem Löthrohr nicht verknisternd, schmilzt, anfangs etwas Blasen entwickelnd, dann ruhig = 3 zu einer wenig glänzenden schwarzgrauen Schlacke. Im Kolben giebt es viel Wasser. Das Pulver wird von Salzsäure unter Chlorentwicklung leicht zersetzt und scheidet schleimig-pulvrige Kieselerde aus.

Mit concentrirter Phosphorsäure erhitzt, erhält man eine violette Lösung.

Ich analysirte dunkel leberbraune Stücke, welche nach einem besonderen Versuche nur Spuren von Kohlensäure entwickelten.

Es wurden 2 Grm. mit Salzsäure zersetzt, nach Abscheidung der Kieselerde *die Lösung* mit doppelt kohlensaurem

Natron neutralisirt, das auf ein Filtrum gebrachte Präcipität abermals in Salzsäure gelöst, mit Aetzammoniak gefällt und vom Niederschlag Thonerde und Eisenoxyd wie gewöhnlich getrennt und bestimmt. Die manganhaltige Lösung wurde angesäuert, verdünnt und anhaltend Chlorgas hineingeleitet, dann mit Ammoniak gefällt und filtrirt. Das Filtrat wurde eingeengt, mit einer Lösung von chlorsaurem Kali in heisser Salzsäure gemischt und mit Ammoniak noch ein merkliches Präcipitat von Manganoxyd erhalten und filtrirt. Im Filtrat wurde, da kein Kalk anwesend, die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt.

Die Bestimmung des Gehaltes an Manganoxyd und Manganoxydul geschah durch Bestimmung des Sauerstoffs, mittelst welchem das Manganoxyd eine bekannte Eisenchlorürlösung zu Chlorid veränderte. Es wurden zwei Versuche angestellt. Bei dem einen wurde die Probe mit concentrirter Phosphorsäure gelöst und die violette Lösung mit einer bekannten Eisenchlorürlösung zur Entfärbung titrirt; bei der anderen wurde die Probe in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit Salzsäure, versetzt mit einer bekannten Eisenchlorürlösung, gelöst und mit Chamäleonlösung titrirt. Eine bestimmte Qnantität dieser Eisenlösung war für sich mit derselben Chamäleonlösung titrirt worden. Auf diese Weise wurde der Sauerstoff kennen gelernt, welcher zu einem Theil des gefundenen und berechneten Manganoxyduls gegeben werden musste, um Manganoxyd daraus zu bilden. Beide Versuche stimmten im Resultate vollkommen überein. Sie wurden mit 1 Grm. Mineral angestellt und die Eisenlösung mit $^1/_2$ Grm. Klaviersaitendraht bereitet.

Das Wasser wurde direct bestimmt. Es wurden 4 Grm. groben Pulvers in einer aus dünnem Glase geblasenen Retorte über der Gasflamme erhitzt und eine Probirröhre, ebenfalls aus dünnem Glase als Vorlage gebraucht und dessen unterer Theil in eine Schaale mit kaltem Wasser gestellt. Das ausgetriebene Wasser sammelte sich theils in der Vorlage, theils blieb etwas im Retortenhalse. Als die Retorte zu schmelzen begann, wobei das Mineral hinlänglich geglüht war, wurde der Wasser enthaltende Theil des Retortenhalses

mit einer Feile abgeschnitten, in die Vorlage fallen gelassen und mit dieser gewogen. Das Wasser, welches weder sauer noch alkalisch reagirte, wurde dann aus den Glasröhren gehörig entfernt und diese wieder gewogen. Es betrug 9 Procent.

Das Resultat der Analyse war:

		Sauerstoff
Kieselerde . .	25,00	13,33
Manganoxyd .	32,17	9,89
Eisenoxyd . .	4,00	1,20
Thonerde . . .	1,70	0,79
Manganoxydul .	25,00	5,71
Magnesia . . .	2,00	0,80
Wasser . . .	9,00	8,00

Diese Mischung entspricht wesentlich der Formel $\dot{Mn}_3\ddot{Si} + \ddot{Mn}_2\ddot{Si} + 4\dot{H}$, wobei ein kleiner Theil von $\dot{Mn}$ durch Magnesia, und von $\ddot{Mn}$ durch Thonerde und Eisenoxyd (das letztere als solches angenommen) vertreten ist.

Die reine Manganmischung wäre der Formel zufolge:

Kieselerde	23,05
Manganoxyd . . .	40,45
Manganoxydul . . .	27,27
Wasser	9,22
	99,99

Mit Uebersetzung der Thonerde und des Eisenoxyds in Manganoxyd und der Magnesia in Manganoxydul würde sich die Analyse für 100 Theile berechnen:

Kieselerde	24,68
Manganoxyd . . .	38,23
Manganoxydul . . .	28,18
Wasser	8,89
	99,98

Es wäre möglich, dass die öfters in's Graue sich ziehende Farbe von eingemengtem Manganit herrühre; dass alles Manganoxyd diesem zuzuschreiben, ist aber nicht annehmbar, aber auch mit dieser Annahme erschiene das Mineral als eine neue Species mit der Formel $\dot{Mn}_3\ddot{Si}_2 + 3\dot{H}$.

Der Klipsteinit unterscheidet sich chemisch leicht von ähnlichen Mangansilicaten durch den Wassergehalt und durch die violette Farbe, welche er concentrirter Phosphorsäure beim Erhitzen ertheilt.

XXVI.

Notizen.

1) Ueber die Zersetzungsproducte einiger Harze durch schmelzendes Kali.

Die *Asa foetida* liefert nach dem d. Journ. **86**, 363 beschriebenen Verfahren ansehnliche Mengen von Protocatechusäure und Resorcin.

Die erstere stammt nach Hlasiwetz und Barth von einer, in dem Harz aufgefundenen neuen Säure $C_{10}H_{10}O_4$ *Ferulasäure*, welche homolog ist mit der Eugetinsäure, und um C von der Piperinsäure unterschieden.

Wie diese gibt sie bei der Oxydation mit Kalihydrat Protocatechusäure nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Ferulasäure}} + 4O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{CO_2}.$$

Die Ferulasäure wird aus ihrem Bleisalz, welches sofort bei der Fällung alkoholischer Asantlösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung als voluminöser gelber Niederschlag entsteht, mit Schwefelsäure abgeschieden.

Sie krystallisirt leicht und schön, und ihre Formel ist durch die Analyse mehrerer krystallisirter Salze festgestellt. Sie ist zweiatomig.

Das zweite untersuchte Harz, das *Gummigutt*, gibt als Zersetzungsproducte: Phloroglucin, eine neue, der Uvitinsäure isomere, *Isuvitinsäure* genannte Säure, und eine ansehnliche Quantität Pyroweinsäure. Die Identität der letzteren war leicht zu beweisen.

Die Formel der ersteren, $C_9H_8O_4$ ist aus mehreren Salzen abgeleitet, die, wie die freie Säure leicht krystallisiren. Die Verfasser stellen eine Fortsetzung der Untersuchung derselben in Aussicht.

Prof Hlasiwetz theilt bei dieser Gelegenheit mit, dass schon durch Versuche festgestellt ist, die Ferulasäure verhalte sich zur Eugensäure wie Oxalsäure zur Essigsäure. Die Eugensäure liefert dasselbe Zersetzungsproduct wie die *Ferulasäure* (Protocatechusäure) in reichlichster Menge.

Es ist ihm ferner gelungen, die Aldehyde höher zusammengesetzter Säuren und verwandte Verbindungen auf sehr einfache Weise ihrer ganzen Menge nach künstlich zu verharzen, und es wurden aus diesen Substanzen schon mehrere der, als Zersetzungsproducte der natürlichen Harze aufgefundenen Körper wieder gewonnen.

Die Natur und Entstehung mancher Harze dürfte dadurch wesentlich aufgeklärt werden. (Anz. d. Wien. Akad.)

---

2) Ueber das Resorcin.

Von

G. Malin.

Der Verfasser hat aus dem Resorcin Verbindungen mit schwefelsaurem Chinin, mit Acetyl, mit Benzoyl und Ammoniak dargestellt und analysirt, die sämmtlich mit denen des Orcin's parallel laufen, und über die, schon von Hlasiwetz und Barth behauptete Homologie dieser beiden Körper keinen Zweifel lassen. (Anz. d. Wien. Akad.)

---

3) Schneller Uebergang einiger Metallsalze in die Gefäss- und anderen Gewebe des thierischen Körpers.

Dr. Bence Jones prüfte an Guinea-Ferkeln den Uebergang von Chlorlithium und Chlorrubidium in die Gewebe, Knorpel etc. ihres Körpers (Phil. Mag. [4] **29**, No. 197, 394; **30**, No. 200, 59).

Gaben von $^1/_2$ Gran LiCl, drei auf einander folgende Tage gegeben, liessen sich in jeglichem Gefässgewebe, auch in Knorpeln, der Cornea und der Krystalllinse nachweisen (mit Hülfe des Spectroskops).

Von zwei Thieren, deren eines 8 Stunden vor der Tödtung 3 Gran LiCl genossen, das andere nichts davon bekommen hatte, zeigte ersteres in einem winzigen kaum stecknadelkopfgrossen Theile der Linse deutlich das Lithium bis ins Innerste, das letztere gar keine Spur, selbst als die ganze Linse eingeäschert wurde.

In einem anderen Thiere konnte nach derselben Gabe im Verlauf von 4 Stunden selbst im Mittelpunkt der Linse Lithion nachgewiesen werden.

Wieder ein anderes, mit derselben Menge LiCl versehen und nach $2^1/_4$ Stunde getödtet, zeigte im Knorpel der Hüfte und den äusseren Theilen der Linse das Lithion deutlich, nicht aber im Innern der Linse.

Bei einem nach derselben Gabe im Verlauf von 32 Minuten getödteten Thiere fand sich Lithium in dem Knorpel der Hüfte, in der wässerigen Augenfeuchtigkeit, in den äusseren Theilen der Linse deutlich, in den inneren sehr schwach.

An älteren Thieren fand man nach einer Stunde das Lithion in den Hüften und Knie-Gelenken sehr schwach, dagegen in der wässerigen Flüssigkeit des Auges sehr deutlich; aber nichts in der Linse.

Chlorrubidium, in der Dosis von 3 Gran gegeben, war nicht zu entdecken, bei 20 Gran Dosis fand es sich im Blut, in der Leber und den Nieren, äusserst wenig in der Linse, nichts in den Knorpeln und der Augenfeuchtigkeit.

Ein Herzkranker, der 36 Stunden vor dem Tode 15 Gran und 6 Stunden vor demselben eben so viel citronensaures Lithion genommen, enthielt in einem Gelenkknorpel deutlich nachweisbare Mengen Lithion, im Blut und in der Linse äusserst wenig. Ganz Aehnliches zeigte sich an einem Kranken, der $5^1/_2$ Stunde vor seinem Tode 10 Gran kohlensaures Lithion genossen hatte.

Injicirt man 3 Gran LiCl unter die Haut, so ist es nach 4 Minuten in der Galle, dem Urin und der Augenflüssigkeit nachweisbar. Vom leeren Magen aus verbreitet es sich sehr bald in alle Theile des Körpers, vom vollen Magen aus langsam. Es ist bis nach einer Zeit von 96 Stunden nicht mehr in den Geweben, aber noch im Urin nachweisbar, wenn die genossene Menge 2 Gran LiCl betrug. Doch war bei Anwendung von $^1/_4$ Gran in anderen Experimenten selbst nach 16 Tagen in der Linse, Leber und Niere das Lithium noch nachweisbar, während im Blut sich nichts fand.

Wenn 20 Gran kohlensaures Lithion $2^1/_2$ Stunde vor der Operation eines Cataracts genossen war, zeigte sich das Lithion darin, 7 Stunden vorher genossen, in allen Theilen des Auges.

Von Nahrungsmitteln prüfte der Verf. viele und fand Lithium spurenweis in Kartoffeln, Aepfeln, Brod, Kohl, Thee,

Kaffee, Portwein, Sherry, Franzwein, Rheinwein, Ale und Porter; nichts davon in Schaaf-, Hammel- und Rinder-Nieren.

4) Thermisches Aequivalent des Magnesiums.

Die bedeutende Lichtentwickelung, welche das Magnesium beim Verbrennen erzeugt, veranlasste Th. Woods zu Versuchen über die bei der Oxydation entwickelte Wärmemenge (Phil. Mag. [4] **30**, No. 200, 49).

Die Experimente wurden in derselben Weise angestellt, wie sie vom Verf. für ähnliche Versuche früher (Phil. Mag. Novbr. 1852. Juli 1856) beschrieben ist, indem er Magnesium in verdünnter Schwefelsäure löste und lieferten nach Correction der hierbei auftretenden Nebenwirkungen das Ergebniss, dass die durch Oxydation des Magnesiums entwickelte Wärme genau doppelt so gross ist, als die durch das Zink hervorgebrachte und die grösste, die durch irgend eine bekannte Substanz erzeugt wird.

Setzt man 1 Th. Sauerstoff = 1 Aeq., so erhöhen 4 Th. (= 1 Aeq.) Zink die Temperatur von 1000 Th. Wasser um 9,6° F., die von $1^1/_2$ Th. (= 1 Aeq.) Magnesium um 19,2° F., während 1 Aeq. Natrium und Kalium sie um 17,5° F. erhöhen. Diese beiden waren bis jetzt die stärksten Wärmeentwickeler.

Gleich verhält es sich, wenn Magnesium sich mit Chlor verbindet. Die Wärmesteigerung von 1000 Th. Wasser beträgt alsdann 25,2° F., während sie unter gleichen Umständen beim Kalium 22,9° F. und beim Zink 11,25° F. beträgt.

5) Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Orcin.

Robiquet hat bekanntlich beobachtet, dass bei gleichzeitiger Wirkung von Luft und Ammoniak auf Orcin viel mehr Ammoniak als Luft absorbirt wird, dass ferner bei gewöhnlicher Temperatur pulverisirtes Orcin das Ammoniak wie ein poröser Körper absorbirt und durch die schwächsten Einflüsse es wieder abgiebt. Er sagt dabei, es bleibe aber zu untersuchen, ob das Ammoniak in diesem Falle als Ganzes oder nur durch seine Elemente wirke.

V. de Luynes (Compt. rend. t. **60**, 1033) hat Versuche angestellt, die *Rolle des Ammoniaks* bei dieser Farbstoffbil-

dung aus Orcin näher zu ergründen und zu dem Zwecke die Wirkung näher untersucht, welche das Ammoniak allein ausübt.

Er erhitzte in einem mit trocknem Ammoniakgas gefüllten Gefäss ein Fragment entwässertes Orcin. Die Substanz schmolz anfangs, kam dann ins Sieden und absorbirte nun reichlich und mit grosser Schnelligkeit das Ammoniak. Dieselbe Erscheinung zeigte sich, als Orcin in einer Retorte im Schmelzen erhalten wurde, während Ammoniak durch dieselbe ging. Um nun zu entscheiden, ob sich beide Körper in bestimmten Verhältnissen verbinden können, machte der Verfasser folgenden Versuch.

Wasserhaltiges Orcin wurde kalt in gewöhnlichem Aether gelöst und ein Ammoniakstrom durchgeleitet. Am anderen Tag zeigten sich die Wände der geschlossenen Flasche mit ziemlich grossen octaëdrischen Krystallen bedeckt. Man erhält sie auch bei Anwendung von wasserfreiem Orcin und reinem Aether. Diese Krystalle sind auf die eine oder die andere Art erhalten gleich zusammengesetzt und sind eine Verbindung von Orcin mit Ammoniak in bestimmtem Verhältniss. Diese Verbindung ist weniger löslich in Aether als Orcin, man kann sie mehrmals mit Aether waschen, weil sie sich darin nur schwierig löst; sie ist farblos, wird aber an der Luft augenblicklich violett, ohne zuvor die gelbe und röthliche Färbung anzunehmen, welche in Ammoniak gelöstes Orcin an der Luft zeigt. Es scheint diese Verbindung eine wichtige Rolle bei Bildung des Orceïns zu spielen und der Verf. ist mit ferneren Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigt.

---

6) Eigenschaften des verdichteten Chlorwasserstoffs.

Auf ähnliche Weise wie in früheren Versuchen die Kohlensäure hat jetzt G. Gore das Chlorwasserstoffgas in Glasröhren verdichtet und seine Eigenschaften studirt (Phil. Mag. [4] 29 No. 199, p. 541.)

Die flüssige Chlorwasserstoffsäure, unter dem mächtigen Druck ihrer Darstellungsweise, ist ein schlechter Leiter der Elektricität und auch chemisch wenig wirksam. Von 86 ihr

dargebotenen festen Körpern der verschiedensten Art löste sie nur 12 auf, und zwar aus der Klasse der Metalläde nur das Jod, aus der Anzahl von 15 Metallen (darunter die der Alkalien, Magnesium, Zink) nur eines, das Aluminium; von 22 Oxyden nur fünf: nämlich Titansäure, arsenige Säure, Arsensäure, Antimonoxyd und Zinkoxyd; von 8 Schwefelverbindungen nur das Antimonsulfür; von 7 Chloriden nur zwei, das Zinnchlorür und den Fünffachchlorphosphor und von 7 organischen Körpern (darunter Baumwolle, Oxalsäure, Harnsäure, Paraffin u. a.) nur zwei, nämlich Guttapercha und die Oxalsäure. Von kohlensauren Salzen wurden das des Kalis gänzlich in Chlorkalium und das des Natrons zu $^3/_4$ in Chlornatrium verwandelt, aber nicht gelöst. Dabei fand keine Kohlensäureentwicklung statt, und keine Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten, weil wie schon früher festgestellt, verdichtete $\dot{C}$ und verdichtete HCl sich völlig mischen. Dasselbe gilt für das verdichtete Schwefelwasserstoff, wie directe Versuche lehrten. Kohlensaurer Baryt verwandelt sich fast ganz, ohne sich zu lösen, in Chlorbaryum, aber Marmor und selbst Aetzkalk wurden gar nicht angegriffen. Eben so wenig gebrannte Magnesia. Kohlensaures Bleioxyd wurde ohne Gasentwicklung und ohne Lösung in Chlorblei verwandelt. Dasselbe geschah mit Schwefelblei und chlorsaures und salpetersaures Kali wurden zersetzt.

Es darf nicht übersehen werden, dass ein Theil der Wirkung auf Rechnung des Chlorwasserstoffgases vor seiner Verdichtung zu setzen ist, und wenn man die untersuchten Substanzen hätte sofort in die flüssige Säure bringen können, so würde bei mehren wahrscheinlich das Ergebniss ein negatives gewesen sein.

---

7) Neue Mineralien der Brochantit-Gruppe aus Cornwall.

Von solchen theilt Maskelyne nachstehende mit (Phil. Mag. [4] 29 No. 198 p. 473.)

1. *Langit.* Kleine Krystalle oder krystallinische Krusten von schön grünlich blauer Farbe. Rhombische Prismen mit dem Axenverhältniss $a:b:c = 1:0{,}5347:0{,}6346$; spec. Gew. 3,48—3,50. Härte unter 3, ritzt nicht Kalkspath.

Vor dem Löthrohr auf Kohle giebt das Mineral Wasser ab, raucht und giebt ein Kupferkorn. Im Kolben erhitzt wird es hell- dann olivengrün, zuletzt schwarz, dabei giebt es Wasser von saurer Reaction ab.

Unlöslich in Wasser, löst es sich leicht in Säuren und Ammoniak.

Die Zusammensetzung ist $\dot{Cu}_4\ddot{S} + 5\dot{H}$

	Berechnet	Gefunden
Cu_4	52,55	52,00
O_4	13,27	13,13
$\ddot{S}$	16,42	16,41
$\dot{H}_5$	18,32	18,46

2. *Waringtonit.* Undeutlich krystallisirt. Smaragd- bis spangrün. Spec. Gew. 3,39—3,47. Härte 3—3,5, ritzt Kalkspath.

Zusammensetzung $\dot{Cu}_4\ddot{S} + 4\dot{H}$.

	Berechnet	Gefunden
Cu_4	54,48	53,99
O_4	13,76	13,63
$\dot{H}_4$	14,64	15,34
$\ddot{S}$	16,73	17,04

Enthält ausserdem Spuren von Kalk, Magnesia und Eisen und scheint überhaupt mit kleinen Antheilen Brochantits gemischt zu sein.

Pisani, welcher die obigen Mineralien ebenfalls analysirt hat, scheint bei dem vorläufigen Trocknen des Minerals etwas Wasser aus der Constitution entfernt zu haben und ertheilt desshalb dem Langit die Formel des Waringtonits.

Der Verf. beschränkte sich darauf, das zerquetschte Mineral mit warmem und trocknem Fliesspapier zu behandeln, statt es trockner Luft oder einer Temperatur von 100° auszusetzen.

---

8) Ueber Guano von Fledermäusen.

In der Gemeinde Chaux-les-Ports, 16 Kilom. von Vesoul, existirt nach E. Hardy (Compt. rend. t. **60**, 1044) eine Höhle, in der man ziemlich reichlichen Absatz von Guano gefunden hat.

Diese Höhle, trou de la Baume genannt, hat ihren Eingang an dem bewaldeten Abhang eines Hügels, der am rechten *Ufer* der Saone liegt, ungefähr 10 Meter über dem Niveau des

Flusses; sie ist 2—3 Meter breit, 4—15 Meter hoch und durch neuere Einstürze nur noch 381 Meter lang; die Wände bestehen aus Kalkstein. Die Höhle dient, weil sie ganz dunkel ist, zahlreichen Fledermäusen während des Tages als Aufenthalt und es ist in Folge dessen der Boden mit allen möglichen organischen Substanzen, mehrere Meter hoch, bedeckt. Nach den Mengen, die man bis jetzt von einer einzigen Stelle entfernt hat, schätzt man die Quantität auf 700 bis 800 Kubikmeter.

Dieser Guano ist sehr feucht, er enthält im frischen Zustand ungefähr 60 p.C. Wasser, die er aber an der Luft schnell verliert. Bei 120° getrocknet, enthält er 55,2 p.C. organische Substanz, 12,2 Stickstoff als Ammoniak, 8,3 phosphorsauren Kalk und 24,3 andere Mineralstoffe. Seine Zusammensetzung ist also fast die gleiche, wie die des amerikanischen Guano und er verdient desshalb die gleiche Verwendung.

9) Anilinblau.

In Bezug auf Dr. Vogel's Mittheilung über lösliches Anilinblau (dies. Journ. 97, 87) bemerkt Dr. Jacobsen in seinem Repertorium (1865. II) Folgendes:

Die Anwendung der *rauchenden* Schwefelsäure zum Löslichmachen des Anilinblau ist, wenn darüber bisher auch (so viel mir bekannt) nichts in der Journalliteratur veröffentlicht wurde, keineswegs den Fabrikanten unbekannt, und zwar verfährt man dabei in der Praxis im Allgemeinen folgendermaassen:

1. Th. gut ausgetrocknetes Anilinblau wird in einer Porzellanschale mit 4—6 Th. rauchender Nordhäuser Schwefelsäure unter beständigem Rühren mit einem starken Glasstab oder Porzellanspatel übergossen, die Masse ganz allmählich bis auf 120—130° C. erwärmt — ohne dass man dabei mit dem Rühren aufhört — und diese Temperatur solange eingehalten (ca. 1—2 Stdn.) bis die Masse als ein gleichmässiger, keine freien Körnchen von Anilinblau zeigender Syrup erscheint und eine herausgenommene kleine Probe in ein Kölbchen, mit einer zur Neutralisation der Schwefelsäure mehr als ausreichenden Menge einer Lösung von kohlensaurem Natron

in Wassser gebracht und zum Kochen erhitzt, sich möglichst völlig löst. Wenn dies der Fall ist, giesst man die Masse in eine grössere Porzellanschale, welche eine ausreichend grosse Quantität (kalkfreies) Wasser enthält, unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln, d. h. portionenweise und unter Umrühren des Wassers ein, erhitzt das Ganze noch einmal kurze Zeit, lässt gut absetzen, decantirt von dem etwa vorhandenen ungelösten Anilinblau, der geringen Menge verkohlter Farbe und Unreinigkeiten und neutralisirt die klare Flüssigkeit nach dem Erkalten möglichst genau mit kohlensaurem Natron. Das lösliche Blau fällt dann zu Boden; die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Farbstoff gesammelt, gut ausgepresst und getrocknet. Trotzdem die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure durch Zerstörung eines Theiles des Anilinblaus einen Verlust mit sich bringt und abgesehen von dem durch Waschen nicht entfernbaren Antheil von schwefelsaurem Natron im *Bleu soluble*, (weil letzteres ja selbst in Wasser löslich ist) erhält man eine grössere Ausbeute an löslichem Anilinblau als man unlösliches Blau in Arbeit genommen. Es rührt dies daher, dass das in Wasser lösliche Anilinblau, nicht, wie bisher angenommen, eine lösliche Modification des unlöslichen Anilinblaus, sondern analog dem indigschwefelsauren Natron als anilinblauschwefelsaures Natron zu betrachten ist. (Herr Prof. A. W. Hofmann, der diese interessante Thatsache festgestellt, aber die Arbeiten über diesen Gegenstand bisher noch nicht veröffentlicht hat, gestattete mir gütigst, derselben Erwähnung zu thun.) Je nachdem man die Operation mit mehr oder weniger Vorsicht geleitet, je nachdem man ein rothstichiges oder grünstichiges, ordinaires oder feines Anilinblau in Arbeit genommen, fällt das lösliche Blau mehr oder minder gut, röthlicher oder weniger roth, reiner oder schmutziger im Tone aus. Ein völlig rothfreies Nachtblau, wie man solches ohne Schwierigkeit als nur in Alkohol löslich erhalten kann, scheint auf diese Weise nicht darstellbar zu sein, mir ist dies wenigstens nicht gelungen, auch ist mir kein solches käufliches in die Hand gekommen.

XXVII.

Untersuchungen über die geschwefelten Verbindungen des Urans.

Von

Dr. Adolf Remelé.

Aus meinen unter vorstehendem Titel in Poggendorff's Annalen (Bd. **124**, S. 114, und Bd. **125**, S. 209) veröffentlichten Abhandlungen erlaube ich mir im Folgenden mit etlichen Zusätzen und Erweiterungen eine Zusammenstellung der Hauptpunkte zu geben. Ich fühle mich hierzu um so mehr bewogen, als ich einzelne Fragen, die eine irrige Auffassung erfahren konnten und hin und wieder wirklich erfuhren, von neuem berühren und genauer präcisiren möchte.

I.

Verhalten der Uranoxydlösungen gegen Schwefelammonium.

Behandelt man eine wässerige Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd, die nöthigenfalls vorher durch Ammoniak neutralisirt wurde, bei gewöhnlicher Temperatur mit *Schwefelammonium*, so bildet sich ein voluminöser brauner Niederschlag, der anfänglich noch mit gelblichen Partien von uransaurem Ammoniak (Uranoxyd-Ammoniak, $2Ur_2O_3.NH_4O$) untermischt ist, durch den Ueberschuss des Reagens aber sofort, eine intensive *chocoladebraune*, mitunter etwas *grünlichbraune* Farbe annimmt. Der Niederschlag hat ein flockiges Ansehen, und setzt sich rasch zu Boden. Er ist im Uebermaasse des Fällungsmittels manchmal unlöslich, sehr oft dagegen namhaft auflöslich, je nach der Beschaffenheit des angewandten Schwefelammoniums; ob durch letzteres ein Theil des Urans in Lösung gehalten wird, oder nicht, giebt sich leicht zu erkennen: im ersteren Falle ist die überragende Flüssigkeit grünlichschwarz gefärbt und vollkommen undurchsichtig, und wird allmählich durch vermehrte Aufnahme der gefällten Uranverbindung noch dunkler, im zweiten Falle ist die Flüssigkeit durchsichtig und zeigt die gewöhnliche gelbe Farbe des Sulfhydrates. Es scheint, dass das Schwefelammonium

besonders dann eine lösende Kraft auf den Niederschlag ausübt, wenn es ziemlich wenig Polysulfuret einschliesst, dass es diess dagegen nicht thut, wenn es sehr reich an Schwefel ist. *)

*) Ich kann nicht umhin, an dieser Stelle eines merkwürdigen Umstandes zu erwähnen. Während der Zeit, wo ich die hier erwähnten Untersuchungen im Laboratorium der Ecole des Mines zu Paris ausführte, habe ich wohl mehr denn 200mal salpetersaures Uranoxyd durch stark gelb gefärbtes Schwefelammonium gefällt, und immer löste sich dabei eine bedeutende Partie des Niederschlags im überschüssigen Reagens zu einer grünlichschwarzen Flüssigkeit auf; indem letztere vorsichtig abgegossen, mit Salzsäure angesäuert, der freie Schwefel abfiltrirt und das saure Filtrat mit Ammoniak gesättigt wurde, bildete sich ein ansehnlicher Niederschlag von uransaurem Ammoniak. Nach Deutschland zurückgekehrt, wiederholte ich meine Experimente an verschiedenen Orten, und war sehr erstaunt, zu finden, dass in den meisten Fällen der braune Niederschlag von einem Ueberschusse des Schwefelammoniums nicht aufgelöst wurde. Demgemäss erscheint es mir nicht mehr auffällig, dass in H. Rose's anal. Chemie, 6. Aufl., vollendet von R. Finkener, I, S. 300 und II, S. 168, jener Niederschlag als unauflöslich im Uebermaasse des Fällungsmittels bezeichnet wird, während an der zuerst citirten Stelle des Rose'schen Handbuches richtig angegeben ist, dass derselbe aus Uranoxysulfuret besteht.

Die angeführten Beobachtungen veranlassten mich, mit verschiedenen Arten von Schwefelammonium zu operiren. Es stellte sich heraus, dass farbloses Einfach-Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium stets einen Theil des Uranniederschlags auflöst, und dass diess auch in dem Falle noch geschieht, wo die Reagensflüssigkeit sich an der Luft entschieden gelb gefärbt hat. Bedient man sich aber eines Schwefelammoniums, welches höhere Schwefelungsstufen des zusammengesetzten Radicals sehr reichlich enthält, so ist der in einer Uranoxydlösung erzeugte Niederschlag im überschüssigen Reagens unlöslich. Wendet man z. B. ein Schwefelammonium an, wie es die Apotheken unter den vorgeschriebenen Reagentien führen, und das durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und darauffolgende Digestion mit freiem Schwefel gewonnen wird, so findet niemals eine partielle Auflösung des Niederschlags Statt.

Kohlensaures Ammoniak löst den braunen Niederschlag leicht auf; allein durch etwaige Anwesenheit desselben im Schwefelammonium kann die fragliche theilweise Auflösung nicht bedingt werden, weil man beim Behandeln einer Uranoxydlösung mit einer Mischung von Schwefelammonium und Ammoniakcarbonat eine gelbe und durchsichtige, nicht aber eine grünlichschwarze Lösung bekommt. Dahingegen halte ich es für nicht unwahrscheinlich, dass niedere Oxydationsstufen des Schwefels, die im Schwefelammonium vorhanden sein können,

Wird der chocoladebraune Niederschlag auf ein Filter gestürzt und an der Luft mit Wasser ausgewaschen, so erfährt er binnen wenigen Minuten eine völlige Veränderung; seine Farbe geht anfangs in Gelblichbraun über, und bei lange ausdauernder Auswaschung bleibt zuletzt reines *Uranoxydhydrat* von hellgelber Farbe übrig, das ein viel kleineres Volumen einnimmt, als der ursprüngliche Niederschlag. Fast immer wird eine sehr ansehnliche Partie des letzteren beim Auswaschen noch durch's Filter weggeführt, (zum Theil durch wirkliche Auflösung) und es bildet sich in Folge dessen im Filtrate allmählich ein Bodensatz. Die Umwandlung erfolgt am schnellsten, wenn man sich warmen Wassers zur Auswaschung bedient.

Eine relativ grosse Beständigkeit zeigt aber jener nämliche Niederschlag, wenn man eine Auflösung des salpetersauren Uranoxyds in *rectificirtem Alkohol* (spec. Gew. = 0,83 bis 0,84) mit überschüssigem Schwefelammonium behandelt. Die überstehende weingeistige Flüssigkeit ist in allen Fällen durchaus wasserhell und hält höchstens geringe Mengen Uran gelöst, während der Niederschlag eine besonders schöne und glänzende chocoladebraune Nüance besitzt und ohne Alteration an der Luft filtrirt und mit Alkohol, dem man $^1/_4$ bis $^1/_3$ Volumen Wasser beigefügt hat, ausgewaschen werden kann. Nach lange fortgesetzter Auswaschung lässt sich das Product unter der Luftpumpe über festem Kalihydrat trocknen.

Auf solche Art nun gelang es mir, den chocoladebraunen Niederschlag im unveränderten und trockenen Zustande isolirt zu gewinnen. Durch die nähere Untersuchung seiner Eigenschaften stellte es sich schon überzeugend heraus, dass er eine chemische Verbindung von eigenthümlicher und gleichbleiben-

---

hier noch eine Rolle spielen; ich möchte diess aus gewissen, später kurz zu berührenden Erscheinungen schliessen, die man mitunter beobachtet, wenn eine Lösung von Urannitrat mit schwefligsaurem Ammoniak versetzt, und darauf durch Flüssigkeit und Niederschlag ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet wird.

Noch ist zu bemerken, dass die dunkle Auflösung, welche man durch die Einwirkung überschüssigen Schwefelammoniums auf die chocoladebraune Verbindung häufig bekommt, durch Zusatz von Ammoniak nicht alterirt wird und sich an der Luft äusserst lange unverändert hält.

der Constitution sein muss. Zahlreiche Analysen, denen ich darauf die rein dargestellte Substanz unterwarf, führten mit Bestimmtheit zu dem Resultate, dass dieselbe nach der Formel Ur_2O_2S zusammengesetzt ist, also aus *Uranoxysulfuret* besteht. Ausserdem ergaben sich, je nach der Dauer der Austrocknung schwankende Mengen Wasser (14 bis 18 p.C.), sowie kleine Quantitäten (etwa 2 p.C.) hartnäckig zurückgehaltenen Ammonium-Monosulfurets. Es ist ganz unmöglich, die Verbindung durch äusserst lange anhaltende Trocknung im Vacuum oder durch stärkere Trocknungsmittel von Wasser und Schwefelammonium vollständig zu befreien, ohne dass sie dabei zersetzt würde. Gewisse Umstände schienen selbst dafür zu sprechen, dass das Oxysulfuret gleich nach seiner Fällung mit einer bestimmten Proportion Einfach-Schwefelammonium chemisch verbunden ist. In dieser Beziehung sind vor allem einzelne Erscheinungen zu beachten, welche dann eintreten, wenn man die in einer wässrigen Flüssigkeit erzeugte braune Verbindung an der Luft mit Wasser auswäscht. Hat man nämlich bereits ein sehr grosses Volumen Wasser verbraucht, so dass alles mechanisch anhaftende Ammoniumsulfhydrat sicher weggenommen ist, so laufen die Waschflüssigkeiten in der Regel noch gelblich durchs Filtrum, und geben mit Säuren eine deutlich wahrnehmbare Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von milchichtem Schwefel; erst nach tagelangem Auswaschen ist diess bei etwas beträchtlichen Massen behandelter Substanz nicht mehr der Fall, und die Umwandlung des Uranoxysulfuretes in Oxydhydrat ist jetzt vollendet. Zugleich löst sich aller Schwefel auf, der beim Uebergange des Oxysulfuretes in Uranoxydhydrat abgeschieden wird, da letzteres schliesslich nicht mit freiem Schwefel gemengt ist; diess lässt sich wiederum nur daraus erklären, dass die Zersetzung auch in ihren letzten Stadien fortwährend begleitet ist von dem Abgange einer gewissen Quantität Schwefelammonium. Es scheint somit, dass das Uranoxysulfuret sich mit dem Schwefelammonium vereinigt, und auf solche Art eben eine grössere Haltbarkeit erwirbt; denn jene Annahme wird dadurch sehr unterstützt, dass der braune Niederderschlag, den man in einer wässrigen Lösung von Urannitrat

erzeugt hat, in nicht zu schwefelreichem Ammoniumsulfhydrat etwas auflöslich ist, und dass er inmitten des überschüssigen Fällungsmittels fortbestehen kann, während er sich bald zersetzt, wenn man die Flüssigkeit decantirt und die entblösste feuchte Masse der Einwirkung der Luft preisgibt. Das Wesentliche und durchaus Ueberwiegende in dem fraglichen Niederschlag ist jedoch die nach der angegebenen Formel zusammengesetzte Verbindung von Uran, Sauerstoff und Schwefel.

Hiernach kann als wichtigstes Ergebniss meiner Arbeit der Satz aufgestellt werden, *dass Schwefelammonium aus Uranoxydlösungen braunes Oxysulfuret von der Formel Ur_2O_2S niederschlägt.**)

Man kann das Uranoxysulfuret als eine Verbindung von

*) Ich muss es bedauern, dass ich in der Note, die zuerst in den Comptes rendus (Sitz. v. 18. April 1864) über das Uranoxysulfuret erschienen ist, dessen Zusammensetzung durch die Formel $(Ur_2O_2)S+Aq.$ ausgedrückt habe. Hiermit wollte ich nur allgemein andeuten, dass die von mir dargestellte und untersuchte braune Substanz einen erheblichen Wassergehalt besass; letzterer wurde zudem bei der Hauptanalyse, deren wichtigste Resultate schon a. a. O. mitgetheilt sind, beinahe viermal so hoch gefunden, als er beim Vorhandensein Eines Aeq. Wasser auf 1 Aeq. der Verbindung Ur_2O_2S betragen müsste. Zur Entschuldigung führe ich an, dass nach dem Sprachgebrauch der französischen Chemiker mit Aq. bisweilen in ganz vager Weise die Anwesenheit von Wasser in einer analysirten Substanz bezeichnet wird, während man in Deutschland hierin strenger ist und durch das Zeichen aq. stets 1 Aeq. Krystallwasser ausdrückt; von Krystallwasser kann beim Uranoxysulfuret am wenigsten die Rede sein, da dasselbe amorph ist.

Nun ist aber jene Formel in viele deutsche Zeitschriften übergegangen und in Wittstein's Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. Bd. 14, S. 424 heisst es speciell, dass der chocoladebraune Niederschlag nach meiner Untersuchung die Zusammensetzung $2Ur_2O_3 + Ur_2S_3 + 3HO$, beziehungsweise $(Ur_2O_2)S + HO$, habe. Um ferneren Missverständnissen vorzubeugen, muss ich daher ausdrücklich betonen, dass ich dem Uranoxysulfuret niemals einen bestimmten Wassergehalt zugeschrieben, sondern immer hervorgehoben habe, dass diese Verbindung, wenn man sie verschiedene Male isolirt bereitet, durchweg von einander abweichende Quantitäten Wasser zurückhält. Das Wasser ist reine Nebensache, und obwohl es sich durch kein Trocknungsmittel vollständig entfernen lässt, so ist es doch, wie ich bereits in Pogg. Annal. Bd. 124, S. 135, bemerkte, als *eine mechanische* Beimengung zu betrachten.

2 Aeq. Uransesquioxyd mit 1 Aeq. Uransesquisulfuret betrachten: $2Ur_2O_3.Ur_2S_3$; oder aber man kann es, auf Grund der Péligot'schen Uranyltheorie, als Schwefeluranyl, $(Ur_2O_2)S$, ansehen, d. h. als das Sulfuret eines aus 2 Aeq. Uranoxydul bestehenden Radicals.

Eigenschaften des Uranoxysulfuretes. — Das trockene Uranoxysulfuret, wie man es mit Hülfe der Fällung aus einer alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd bekommen kann, zeichnet sich durch nachfolgende Charaktere aus:

Erhitzt man dasselbe in einem Probirkolben oder einem Tiegel, so fängt es schon bei 180° C. an, in dunkelgrünes Oxydoxydul überzugehen; bei 240° C. ist diese Umwandlung eine vollständige. Wird die Operation in einem Kolben und über einer Lampe vorgenommen, so erkennt man, dass freier Schwefel und Wasser reichlich ausgetrieben werden; ferner sublimirt etwas Einfach-Schwefelammonium, welches im Halse des Gefässes einen weissen Beschlag bildet. In einem zugeschmolzenen Probirkolben gehen namhafte Mengen des Oxysulfuretes beim Erhitzen ebenfalls gänzlich in Uranoxydoxydul über, selbst wenn der eingeschlossene Sauerstoff kaum ausreichen würde, um mit dem sechsten oder siebenten Theile der angewandten Substanz, falls in dieser das Uran nicht bereits mit Sauerstoff, sondern direct mit Schwefel verbunden wäre, die Verbindung Ur_3O_4 zu geben.

Sehr eigenthümlich ist der Umstand, dass das Uranoxysulfuret eine ziemlich bedeutende Auflöslichkeit in *reinem Wasser* besitzt. Die Lösung ist braun; sie entfärbt sich aber nach einiger Zeit an der Luft, indem das aufgelöste Uran sich als gelbes Oxydhydrat zu Boden setzt. Unmittelbar beim Zusammenbringen mit Wasser erleidet die braune Substanz schon eine partielle Zersetzung, und es gelingt wohl niemals sie ganz in Lösung zu bringen. Sind seit der Darstellung des trockenen Oxysulfuretes ein paar Monate vergangen, so hat es, auch in einem zugestopften Gefässe, seine ursprünglichen Eigenschaften theilweise verloren; namentlich wird es dann vom Wasser nicht mehr aufgenommen.

In sehr starkem Alkohol ist das Uranoxysulfuret so gut

wie unlöslich, in verdünntem Alkohol etwas löslich. Es lösen sich erhebliche Mengen der Verbindung auf, wenn man den in einer weingeistigen Lösung von Urannitrat durch Schwefelammonium hervorgebrachten Niederschlag lange Zeit mit wässerigem Alkohol auswäscht.

Schon durch äusserst verdünnte *Säuren*, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, wird das Uranoxysulfuret mit der grössten Leichtigkeit zerstört. Alles Uran geht sofort in Lösung über, und der Schwefel scheidet sich zum weitaus grössten Theile im freien Zustande aus, während nur wenig Schwefelwasserstoff entweicht. Der resultirende freie Schwefel bildet ziemlich grosse, grünlich- oder weisslichgelbe Täfelchen, die sich sehr rasch absetzen und von einer vollkommen klaren Flüssigkeit überragt sind.

Die höchst energische Wirkung der Säuren kann man sich am besten so erklären, dass durch den gegebenen Impuls die Verbindung Ur_2O_2S, in welcher die Bestandtheile durch ein sehr lockeres Band zusammen gehalten sind, wenigstens der Hauptsache nach zuerst in 2UrO und S zerfällt, wobei das Uranoxydul im Entstehungszustande sogar durch wässerige Salzsäure augenblicklich aufgelöst wird. In der That liefert etwas concentrirte Chlorwasserstoffsäure bei möglichstem Luftausschluss mit frisch bereitetem Uranoxysulfuret eine grüne Flüssigkeit, die Uranchlorür enthält, wenngleich sie sehr bald gelb wird und dann bloss Oxydsalz (Uranoxychlorid) einschliesst; die an erster Stelle eintretende Endreaction lässt sich also durch nachstehende Gleichung veranschaulichen: $Ur_2O_2S + 2HCl = 2UrCl + 2HO + S$. Wäre der zerstörende Einfluss der Säuren kein so momentaner, so sollte man von der Salzsäure z. B. folgende Zersetzung erwarten: $Ur_2O_2S + HCl = Ur_2O_2Cl + S$.

Durch die Lösungen der *kaustischen Alkalien* wird das Oxysulfuret unter Bildung von Uranoxyd-Alkali leicht zersetzt.

Wichtiger als die bisher betrachteten Merkmale des trockenen Uranoxysulfuretes sind die Reactionen, zu denen die in einer *wässerigen* Uranoxydlösung gefällte Verbindung in der Flüssigkeit selbst, welche Schwefelammonium enthält, Anlass giebt. Unter welchen Umständen der Niederschlag

im Uebermaasse des Reagens etwas auflöslich ist, wurde oben erörtert; dessgleichen habe ich schon mitgetheilt, dass derselbe beim Auswaschen mit Wasser sich in Uranoxydhydrat verwandelt. Ein grösseres Interesse aber bieten die Veränderungen dar, die der chocoladebraune Niederschlag *bei Anwesenheit des überschüssigen Schwefelammoniums* erleiden kann.

Erwärmt man das Ganze gleich nach der Fällung auf 40 bis 50° C., so zersetzt sich das Oxysulfuret meistens schon innerhalb weniger Minuten. Der braune Niederschlag bekommt eine mattschwarze Farbe, und die überstehende Flüssigkeit, wenn sie einen Theil des Oxysulfuretes gelöst enthält und dadurch dunkel gefärbt ist, wird gelb und durchsichtig, indem sich alles aufgelöste Uran ebenfalls als schwarze Masse ausscheidet.

Die Zersetzung erfolgt um so leichter, je eher nach der Fällung man erwärmt, und manchmal reicht sogar eine 5 bis 10 Minuten anhaltende Temperatur von 35 oder 40° C. dazu hin. Lässt man das Oxysulfuret eine gewisse Zeit hindurch mit dem überschüssigen Schwefelammonium in Berührung, so muss schon stärker und länger erwärmt werden, um jenes, sowohl den im Präcipitate befindlichen, als auch den etwa aufgelösten Antheil, in die erwähnte schwarze Masse überzuführen; nach Ablauf von etwa 6 Stunden muss man gewöhnlich bereits eine Zeitlang kochen. In allen Fällen werden auch grössere Mengen Uranoxysulfuret vollständig in der angegebenen Weise zerlegt, wenn man Flüssigkeit und Niederschlag längere Zeit zum Kochen oder selbst etwas schwächer erhitzt.

Das schwarze Zersetzungsproduct lässt sich ohne Veränderung filtriren und mit Wasser auswaschen. Dasselbe ist in der Kälte unangreifbar durch concentrirte Salzsäure (vorausgesetzt, dass hinlänglich erwärmt wurde), dagegen löst es sich bequem in Salpetersäure, unter Zurücklassung von freiem Schwefel; es besteht aus *Uranoxydul und Schwefel**). Nur

*) Hierdurch begreift man, dass H. Rose die Ansicht aussprechen konnte, der vom Schwefelammonium in einer Uranoxydlösung erzeugte Niederschlag bestehe wesentlich aus Uranoxydul mit beigemengtem Schwefel (s. traité compl. de chim. anal., II, p. 1216). Seine Angabe,

ein kleiner Theil des freigemachten Schwefels löst sich insgemein im Schwefelammonium auf. Die Zersetzung wird am einfachsten so aufgefasst, dass Ur_2O_2S in 2 UrO und S sich zertheilt; namentlich hiernach sollte es scheinen, als präexistirte das Uranoxydul, d. h. als wäre es neben dem Schwefel ein näherer Bestandtheil des Oxysulfuretes.

Wird das Uranoxysulfuret, nachdem es aus der Auflösung eines Uranoxydsalzes in Wasser auf die gewöhnliche Art gefällt worden ist, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in überschüssigem Schwefelammonium liegen gelassen, so verwandelt es sich nach und nach, meistens in 24 bis 48 Stunden, in eine prachtvoll blutroth gefärbte Substanz. Diese Umwandlung ist davon unabhängig, ob das Schwefelammonium einen Theil des ursprünglichen chocoladebraunen Niederschlags auflöst oder nicht, sie erfolgt in beiden Fällen ebenso schnell; indessen nimmt sie nach Rivot weniger Zeit in Anspruch, oft nicht einmal 6 Stunden, wenn das benutzte Schwefelammonium bereits zu einer ähnlichen Operation gedient und dabei durch aufgelöstes Uran sich grünlichschwarz gefärbt hat. Man kann das Umwandlungsproduct, sobald seine blutrothe Farbe recht intensiv geworden ist, ohne sichtbare Veränderung mit Wasser auswaschen und filtriren, und sodann im Vacuum oder auch bei einer 100° C. naheliegenden Temperatur trocknen. So bekommt man harte, dunkle Klümpchen, die beim Pulvern ein helleres Roth wieder annehmen.

Schon früher wurde diese rothe Substanz, welche in mancherlei Beziehung sehr interessant ist, von mehreren Chemikern untersucht, und es ist sehr beachtenswerth, dass die Meisten sie für ein Oxysulfuret ansahen. Ich habe mir die grösste Mühe gegeben, ihre wahre Zusammensetzung zu ermitteln, ohne zu einem scharf ausgeprägten Resultate zu gelangen; diess besonders veranlasste mich, dieselbe mit dem empirischen Namen *Uranroth* — irgend einer war schon für die Beschreibung nöthig! — zu belegen.

Als ganz zweifelhaft darf ich jedoch die chemische Natur

dass der Niederschlag sich gut filtriren und auswaschen lasse, hängt damit zusammen. Es ist anzunehmen, dass jener Chemiker bei seinen Versuchen gelinde erwärmte, wie diess ja häufig bei Fällungen geschieht.

des Uranrothes um so weniger hinstellen, als schon dessen Eigenschaften hierüber wichtige Andeutungen gewähren. Dasselbe zeigt in seinem Verhalten eine auffallende Analogie mit dem braunen Uranoxysulfuret. So geht das rothe Product, wenn man es nach dem Auswaschen und Trocknen in einem offenen oder zugeschmolzenen Glaskolben auf 200 bis 250° C. erhitzt, leicht in dunkelgrünes Uranoxydoxydul über, während Wasser, freier Schwefel und ein ammoniakalisches Salz sich verflüchtigen; auch wird es durch Säuren unter denselben Erscheinungen wie die chocoladebraune Substanz augenblicklich zerstört, d. h. sämmtliches Uran löst sich auf, grünlichgelbe oder graugelbe Schwefeltäfelchen werden unter spärlicher Schwefelwasserstoffentwickelung abgeschieden, und Salzsäure giebt eine anfangs grün gefärbte Lösung. Vor Allem aber ist hervorzuheben, dass die blutrothe Masse bei hinreichendem Erhitzen mit überschüssigem Schwefelammonium sich ebenfalls in ein Gemenge von Uranoxydul und Schwefel verwandelt; nur verlangt diese Zersetzung hier eine stärkere und länger anhaltende Temperaturerhöhung, und oft muss mehrere Stunden gekocht werden. Schwefelammonium, welches nicht zu viel Polysulfuret enthält, löst ferner einen Antheil des Uranrothes zu einer fast schwarzen Flüssigkeit auf, namentlich so lange die Masse noch feucht ist; man kann alsdann unzählige Male die überragende Flüssigkeit abgiessen und sie durch eine neue Quantität des Reagens ersetzen, ohne dass das Phänomen der partiellen Auflösung zum Aufhören gebracht würde. Hervorstechende Unterschiede vom Uranoxysulfuret beruhen allein darin, dass die färbende Substanz im Uranroth sich beim Auswaschen mit Wasser nicht verändert, dass sie in Wasser und in verdünntem Alkohol absolut unlöslich ist und dass sie durch die Lösungen der Alkalihydrate auch in der Siedhitze nicht zerlegt wird.

Zieht man die Gesammtheit der chemischen Merkmale des Uranrothes in Betracht, so lässt sich der Ansicht, dass die färbende Verbindung in demselben nichts Anderes als das Oxysulfuret Ur_2O_2S in einem veränderten Zustande sei, eine grosse Wahrscheinlichkeit nicht absprechen. Durch die Analysen ist überdiess dargethan, dass der eigentliche Farbstoff,

um den es sich hier handelt, aus einer Verbindung von Uran, Sauerstoff und Schwefel bestehen und das Uran und den Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten enthalten muss. Allerdings wurde eine viel kleinere Menge Schwefel, als in dem chocoladebraunen Oxysulfurete, gefunden; allein diess lässt sich dadurch erklären, dass das auf die angegebene Art gewonnene Uranroth stets ein *Gemenge* ist, welches neben dem rothen Farbstoff andere, schwefelfreie Uranverbindungen einschliesst. Als ein regelmässiger Gemengtheil ist nach der Ausstüssung mit Wasser Uranoxydhydrat vorhanden. Bei der allmählichen Einwirkung des Schwefelammoniums bleibt nämlich immer eine Partie des braunen Oxysulfuretes unverändert übrig, und diese liefert beim Auswaschen Oxydhydrat. Wird zur Filtration geschritten, nachdem der chocoladebraune Niederschlag etwa nur 8 bis 12 Stunden im Schwefelammonium gelegen hat, so zeigt der Rückstand auf dem Filtrum freilich schon blutrothe Theilchen, zugleich aber ist darin das gelbe Hydrat sehr deutlich zu sehen, weil es der Menge nach vorherrscht; nach längerem Verharren des braunen Oxysulfuretes im Sulfhydrate hat sich dagegen der Farbstoff in ausreichender Quantität gebildet, um vermöge seiner starken tingirenden Kraft die ganze Masse nach der Auswaschung gleichmässig roth erscheinen zu lassen. Man begreift nun auch, wesshalb die Zersetzung des Uranrothes durch Erwärmen mit dem Schwefelammonium um so grössere Schwierigkeit macht, je länger letzteres in der Kälte gewirkt hat, sowie ferner, wesshalb man bei verschiedenen Darstellungen niemals Producte von gleichem Farbentone bekommt.

Das braune Oxysulfuret ist amorph, während man im Uranroth unter dem Mikroskope zahlreiche octaëdrische Kryställchen erkennt, welche dunkelroth, glänzend und undurchsichtig sind. Es dürfte also vor der Hand als das Wahrscheinlichste anzunehmen sein, dass das *amorphe chocoladebraune Uranoxysulfuret* durch die Berührung mit überschüssigem Schwefelammonium nach und nach in *krystallisirtes blutrothes Uranoxysulfuret* verwandelt wird, ähnlich wie Zinnober auf nassem Wege aus dem schwarzen amorphen Schwefelquecksilber entsteht. Den ernergischen Widerstand, welchen das

Uranroth den kaustischen Alkalien entgegenstellt, und seine grössere Beständigkeit im Allgemeinen hätte man sich daraus zu erklären, dass sich dasselbe eben im krystallisirten Zustande befindet*).

Der Uebergang in die blutroth gefärbte Substanz durch den Einfluss von überschüssigem Schwefelammonium äussert sich nur an dem *in einer wässerigen Lösung gefällten, noch unzersetzten* Uranoxysulfurete. Derselbe erfolgt weder in weingeistigen Flüssigkeiten, noch beim Zusammenbringen der trocken dargestellten Verbindung mit dem genannten Reagens, noch auch wenn man nach der Fällung in einer wässerigen Auflösung das Oxysulfuret durch Erwärmen in Uranoxydul und Schwefel zerlegt hat.

In *kohlensaurem Ammoniak* und in den fixen *kohlensauren Alkalien* löst sich sowohl das trockene als auch das frisch gefällte Uranoxysulfuret schnell auf; war das erstere jedoch längere Zeit vorher dargestellt worden, so bleibt etwas freier Schwefel ungelöst. Vom Uranroth wird bloss ein Theil durch kohlensaures Ammoniak sofort gelöst; der anfängliche Rückstand, welcher vorzugsweise aus kleinen schwarzrothen Kry-

---

*) Einer eingehenden Discussion der Resultate, die bei der quantitativen Untersuchung des mittelst Schwefelammoniums gewonnenen Uranrothes im Einzelnen erhalten wurden, muss ich mich hier enthalten, und verweise in dieser Beziehung auf meine zweite Abhandlung in Pogg. Annal. (Bd. 125). Ich begnüge mich mit der Mittheilung der Endergebnisse meiner Analyse eines derartigen, mit grösster Sorgfalt bereiteten Productes:

Uranoxydul	64,566
Uransesquioxyd . .	16,956
Schwefel	4,485
Ammoniumoxyd . .	1,936
Wasser	9,765
	97,708

Diese Zahlen lassen keine rationelle Deutung zu. Was zur Summe 100 fehlt, ist theilweise einer gewissen Quantität mit Schwefel verbundenen Sauerstoffs zuzuschreiben; denn das im Kolben sublimirende ammoniakalische Salz besteht, anscheinend gänzlich, aus *unterschwefligsaurem Ammoniumoxyd.* Das Ammoniak hat mit der Constitution des blutrothen Farbstoffs nichts zu schaffen, da dieser keine Veränderung erfährt, wenn man jenes durch ein fixes Alkali austreibt.

stallen besteht, wird durch das Reagens nur sehr langsam aufgenommen, falls man ihn nicht zu einem sehr feinen Pulver (das nun wieder heller roth ist) zerreibt, und immer noch hinterbleibt zuletzt etwas Schwefel und eine gewisse Quantität schmutziggrüner Substanz. Das Uranoxydul hingegen, das beim Erwärmen des Uranoxysulfuretes oder des Uranrothes mit Schwefelammonium resultirt, löst sich kaum in merkbarer Weise in kohlensaurem Ammoniak, und muss als darin unlöslich betrachtet werden; sehr allmählich, wenn man es mit einem bedeutenden Uebermaass einer Lösung dieses Reagens übergossen hat, erlangt die Flüssigkeit einen schwachen Stich in's Gelbliche, aber die Ursache hiervon ist in einer partiellen höheren Oxydation des Oxydules an der Luft, oder auch in einer nicht ganz vollständigen Zersetzung des braunen Oxysulfuretes oder des Uranrothes zu suchen.

Giesst man zu einer Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd eine Mischung von Schwefelammonium und viel kohlensaurem Ammoniak, so bildet sich bekanntermassen entweder kein Niederschlag oder der entstandene Niederschlag löst sich auf, wenn man schüttelt oder noch mehr kohlensaures Ammoniak hinzufügt. Erhitzt man nun die resultirende, nicht zu concentrirte Flüssigkeit, die gewöhnlich grünlichgelb gefärbt ist, etwa eine Viertelstunde zum Kochen, so scheidet sich ein voluminöser, ursprünglich schmutzigweisser Niederschlag aus, der nach vollbrachter Absetzung aber eine violettbraune Farbe besitzt, und die überragende Flüssigkeit bekommt zugleich eine schöne tief rothbraune Färbung. Die Flüssigkeit hält sich nicht sehr lange an der Luft, sie wird erst gelbbraun und nach ein paar Tagen hellgelb. Was den erwähnten Niederschlag anbetrifft, so verwandelt sich derselbe nach gehöriger Auswaschung mit kaltem Wasser, wobei er noch violettbraun bleibt, beim freiwilligen Eintrocknen in schwefelgelbes Uranoxydhydrat. Eine Substanz, welche ganz ähnliche Erscheinungen darbietet, setzt sich in einer wässerigen Lösung von *oxalsaurem Uranoxyd* unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zu Boden *). —

*) Vergl. Graham-Otto's Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., II, 3, S. 83.

In früherer Zeit hielten Viele den in Uranoxydlösungen auf Zusatz von Schwefelammonium entstehenden Niederschlag für Schwefeluran; dass ein solches überhaupt dargestellt werden könne, muss ich entschieden bezweifeln. Da H. Rose es war, welcher jenen Niederschlag als in der Hauptsache aus Uranoxydul bestehend bezeichnete, so muss ich einen besonderen Werth auf die Wiederholung der Thatsachen legen, denen zufolge das Uranoxysulfuret unzweifelhaft eine eigenthümliche Verbindung und vollkommen von dem mit Schwefel gemengten Uranoxydul verschieden ist, das sich als Zersetzungsproduct des Oxysulfuretes beim Erwärmen des letzteren mit dem Fällungsmittel bildet; diese schon im **124.** Bd. von Poggend. Annal., S. 153, zusammengestellten Belege sind folgende:

1) Das Uranoxysulfuret ist chocoladebraun, bisweilen mit einem Stich in's Grünlichbraune, das Uranoxydul dagegen ist schwarz;

2) das Oxysulfuret ist im überschüssigen Schwefelammonium oft partiell auflöslich, das Oxydul ist darin unlöslich;

3) das frisch gefällte Oxysulfuret wird durch die Berührung mit dem Schwefelammonium, ausgenommen wenn man mit alkoholischen Flüssigkeiten operirt, binnen 24 bis 48 Stunden in eine krystallinische blutrothe Substanz (Uranroth) verwandelt, das Oxydul erleidet unter den nämlichen Umständen auch nach Monaten keine Spur solcher Umwandlung;

4) das Oxysulfuret löst sich in Wasser und etwas weniger in verdünntem Alkohol, das Oxydul ist in beiden absolut unauflöslich;

5) das Oxysulfuret wird selbst durch höchst verdünnte Salzsäure sofort zersetzt, das Oxydul wird durch concentrirte Salzsäure in der Kälte nicht angegriffen;

6) das Oxysulfuret ist in kohlensaurem Ammoniak leicht auflöslich, das Oxydul ist darin streng genommen unlöslich;

7) endlich füge ich noch den wichtigen Umstand hinzu, dass das trockene Oxysulfuret durch *Schwefelkohlenstoff* durch*aus nicht* alterirt wird und keine Spur seines Schwefels an

dieses Reagens abgiebt, während beim Behandeln des fraglichen Gemenges von Uranoxydul und Schwefel mit Schwefelkohlenstoff reines, schwefelfreies Oxydul übrigbleibt.

II.

Einwirkung anderer Sulfurete auf Uranlösungen.

Das Uranoxysulfuret besitzt eine ziemlich entschiedene Tendenz, sich mit eigentlichen Schwefelmetallen zu vereinigen. Enthält eine Uranoxydlösung anderweitige durch Schwefelammonium fällbare Metallsalze, z. B. solche von *Blei*, *Silber*, *Zinnoxydul* u. s. w., so wird daraus in allen Fällen sämmtliches Uran durch das Sulfhydrat niedergeschlagen. Auch das im Ueberschusse des Reagens manchmal zu einer dunkeln Flüssigkeit aufgelöste Oxysulfuret scheidet sich gänzlich aus, wenn man Salze der angedeuteten Art hinzufügt.

Unter I. wurden die Gründe auseinandergesetzt, die es sehr wahrscheinlich machen, dass das Uranoxysulfuret gleich nach seiner Fällung eine Doppelverbindung von bestimmter Constitution mit *Einfach-Schwefelammonium* bildet. In Betreff dieses Punktes mache ich hier noch darauf aufmerksam, dass die trocken bereitete Substanz beim Liegen fortwährend Schwefelammonium entlässt, wie der Geruch deutlich anzeigt; diess ist zum Theil wohl die Ursache des allmählichen Uebergangs ihrer anfangs chocoladebraunen Farbe in ein grünliches Braun, sowie der partiellen Einbusse ihrer charakteristischen Eigenschaften. Liegt die braune Substanz Monate lang, so bekommt sie bei hinreichendem Luftzutritt einen Stich in's Gelbliche durch Bildung von Uranoxydhydrat; der Geruch nach Schwefelammonium ist nun verschwunden.

Indem weingeistige Lösungen von salpetersaurem Uran mit Auflösungen von *Einfach-Schwefelkalium* oder *Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium* behandelt wurden, entstanden voluminöse Niederschläge von tief orangegelber, dem Orangerothen sich nähernder Farbe. Dieselben können mit wässerigem Alkohol durch Decantiren ausgewaschen werden, nehmen dabei aber nach und nach eine etwas hellere Färbung an, ohne dass schliesslich die den Uranaten von Kali und Natron eigenthümliche Nüance zum Vorschein käme. Nach genügender

Auswaschung lassen sich die Niederschläge im Vacuum ohne Veränderung trocknen; mit Säuren geben sie eine schwache Schwefelwasserstoffentwickelung, während in der resultirenden gelben Lösung etwas freier Schwefel in grünlichgelben Blättchen zu Boden sinkt. Gewiss sind diese orangegelben Substanzen keine homogenen Producte: sie enthalten beträchtliche Mengen von Uranoxyd-Alkali und zugleich allem Anscheine nach eine schwankende Quantität Oxysulfosalz.

Auflösungen von Uranoxydsalzen in Wasser liefern die nämlichen Niederschläge, nur zeigen diese alsdann eine geringere Beständigkeit. Das unter solchen Umständen mit Natriumsulfhydrat erhaltene Präcipitat verwandelt sich im Schoosse der Flüssigkeit nach längerer Zeit in eine dunkelgraugrüne Masse, welche sich auf keine Weise filtriren lässt.

Versetzt man eine alkoholische Auflösung des salpetersauren Uranoxyds mit einer Lösung von *Schwefelbaryum* im Ueberschuss, so bildet sich ein sehr voluminöser Niederschlag von dunkler braunrother Farbe, der aus einer constanten Verbindung des Uranoxysulfuretes mit Schwefelbaryum (BaS) zu bestehen scheint. Dieser Niederschlag ist im höchsten Grade veränderlich, er hält sich bloss, wenn er mit viel Alkohol befeuchtet ist. Man muss ihn in einer Kochflasche, die beständig dicht zugestopft und nahezu gefüllt bleibt, mit ziemlich starkem und zuletzt mit rectificirtem Weingeist durch Decantation auswaschen, sodann rasch auf ein Filter stürzen, nur einen Theil des anhaftenden Alkohols unter der Luftpumpe durch Kalihydrat absorbiren und gleich darauf die Substanz in ein nicht zu grosses Glasgefäss vollkommen hermetisch einschliessen; anders ist die Isolirung und Aufbewahrung unmöglich. Lässt man die mit Alkohol imprägnirte braunrothe Verbindung einige Minuten an freier Luft liegen oder sucht man dieselbe im Vacuum vollends auszutrocknen, so verwandelt sie sich, von der Oberfläche aus beginnend, in eine ziegelrothe Masse.

Wird der Niederschlag durch Hinzufügen von Schwefelbaryum zu einer wässerigen Auflösung von Urannitrat erzeugt und dann auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen, so geht er bald, namentlich bei Anwendung erwärmten

Wassers, in eine Substanz von schönem, hellen Orange über. Dieses Zersetzungsproduct und das so eben erwähnte ziegelrothe sind gewiss Verbindungen von Uranoxyd mit Baryt.

Chlorwasserstoffsäure löst die braunrothe Substanz unter Entweichen von Schwefelwasserstoff zu einer durch freien Schwefel milchicht getrübten Flüssigkeit; Schwefelsäure erzeugt darin einen starken Niederschlag, und im Filtrate des Barytsulfates bekommt man durch Ammoniak ein sehr ansehnliches gelbes Präcipitat.

Bei den im Vorhergehenden angegebenen Fällungen durch die Sulfurete von Kalium, Natrium uud Baryum bleibt immer noch etwas Uran in Lösung.

Sehr wahrscheinlich giebt es noch ein zweites, *grünes Uranoxysulfuret-Schwefelbaryum*, das erhalten wird, wenn man die grünlichschwarze Flüssigkeit, in der nach der Fällung einer wässerigen Uranoxydlösung durch überschüssiges, nicht zu schwefelreiches Schwefelammonium ein Theil des Oxysulfuretes aufgelöst ist, mit einem löslichen Barytsalz (salpetersaurem Baryt oder auch Chlorbaryum) versetzt. Es entsteht so ein schmutziggrüner Niederschlag *), den man nach Abgiessung der nunmehr von Uran freien Flüssigkeit mit einem mässigen Volumen Wasser kurze Zeit schütteln, sodann unverzüglich auf ein Filter werfen, mit möglichst kaltem Wasser auswaschen und im luftverdünnten Raume trocknen muss. Durch Salzsäure wird diese Substanz unter brausender Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von freiem Schwefel ebenfalls leicht zersetzt.

Wird der grüne Niederschlag an der Luft mit *warmem* Wasser ausgesüsst, so verwandelt er sich unter Abgabe von etwas Schwefelbaryum in eine schmutziggelbe Masse; eine ähnliche Umänderung findet sehr langsam und theilweise Statt, wenn das grüne Product im trockenen Zustande dem Einfluss der Luft ausgesetzt bleibt. Lässt man dagegen die mit Wasser rasch, aber vollkommen ausgewaschene und unalterirte grüne Substanz mit grösseren Wassermengen in einem

*) Eine derartige Fällung wird durch *Kalk*- und *Strontiansalze* in keiner Weise bewirkt.

zugestopften Gefässe in Berührung, so geht sie nach einer Reihe von Tagen gänzlich in dieselbe braunrothe Verbindung über, welche durch Schwefelbaryum aus Uranoxydlösungen gefällt wird, während zugleich die Flüssigkeit durch aufgelöstes Schwefelbaryum sich stark grünlich färbt; verbleibt darauf die braunrothe Masse einige Monate inmitten dieser Schwefelbaryumlösung, so nähert sich ihre Farbe sehr derjenigen des Uranrothes, und die Färbung der Flüssigkeit gewinnt noch an Intensität.

Diese Reactionen sind in hohem Grade beachtenswerth. Sie deuten an, dass sowohl die schmutziggrüne als die braunrothe Substanz eine Doppelverbindung von Uranoxysulfuret und Schwefelbaryum vorstellt, und dass ausserdem die grüne eine grössere Proportion des alkalisch-erdigen Sulfuretes enthält. Bei verhindertem Luftzutritt entzieht Wasser dem grünen Niederschlage allmählich einen Theil des Schwefelbaryums und lässt zunächst die braunrothe Verbindung übrig; später wird auch aus letzterer noch Schwefelbaryum aufgelöst und das auf solche Art isolirte Oxysulfuret erscheint im Zustande des Uranrothes.

Obwohl ich die im gegenwärtigen Abschnitte namhaft gemachten Substanzen einer genauen quantitativen Untersuchung noch nicht unterwerfen konnte, so dürfte doch soviel feststehen, dass das Uranoxysulfuret sich mit wirklichen Sulfureten verbindet, ähnlich wie das Uranoxychlorid mit alkalischen Chlormetallen eigenthümliche Doppelverbindungen eingeht.

III.

Anwendung des Schwefelammoniums zur Bestimmung und Trennung des Urans.

Mit Recht hat H. Rose*) das Schwefelammonium als Fällungsmittel für Uranoxyd bei quantitativen Analysen empfohlen. Es liegt aber auf der Hand, dass man nicht ohne Weiteres den unveränderten Niederschlag von Uranoxysulfuret

*) Traité complet de chim. anal., II, p. 252 u. 1215; Handbuch der anal. Chemie, 6. Aufl., voll. v. R. Finkener, II, S. 168 u. 173; Zeitschr. f. anal. Chem., I, S. 411.

abfiltriren darf, um ihn darauf in eine wägbare Form zu bringen. Vielmehr muss man denselben gleich nach der Fällung mit dem überschüssig vorhandenen Schwefelammonium so lange erwärmen, bis er gänzlich in Uranoxydul und Schwefel verwandelt ist; alles Uran befindet sich nun im Niederschlage. Um sicher zu gehen, kann man eine dem Kochpunkte naheliegende Temperatur während ungefähr einer Stunde oder doch einer halben Stunde anwenden. Wenige Zeit nach Zusatz des Reagens ist ein kürzeres und weit schwächeres Erwärmen ohne Zweifel ganz ausreichend; allein es schadet nicht, wenn etwas zu viel erhitzt wird, während eine unvollständige Zersetzung des Uranoxysulfuretes fast durchweg empfindliche Verluste zur Folge hat *).

Man wäscht die unlösliche Masse mit kaltem oder auch mit warmem Wasser aus, erst durch Decantationen und zuletzt auf einem Filtrum. Gegen Ende der Auswaschung zeigt das Uranoxydul einigermaassen das Bestreben, sich im Waschwasser fein zu zertheilen und in kleinen Mengen durch die Poren des Papiers zu gehen; diesem Uebelstande lässt sich sehr einfach abhelfen, indem man dem für die späteren Phasen der Auswaschung benutzten Wasser etwas Schwefelammonium oder Salmiak beifügt. Das gehörig ausgesüsste Uranoxydul wird auf alle Fälle zunächst geröstet, um den grössten Theil des beigemengten Schwefels zu verjagen; darauf wird dasselbe entweder als Oxydoxydul (Ur_3O_4) oder auch als reines Oxydul (UrO) gewogen. Für den ersteren Zweck muss man

*) Für die bezeichneten Operationen wird vorausgesetzt, dass das Uranoxydsalz und die anderen etwa vorliegenden Salze, wie gewöhnlich, durch *Wasser* in Lösung gehalten sind.

Von der Niederschlagung des Oxysulfuretes aus *alkoholischen* Lösungen kann man bei Analysen keinen Gebrauch machen. Bei der kostspieligen Auswaschung des chocoladebraunen Niederschlags mit verdünntem Weingeist würde man eine namhafte Quantität Uran durch Auflösung verlieren; andererseits würde die Zersetzung durch Erwärmen bei Gegenwart des Ammoniumsulfhydrates schwerlich gelingen.

Kaum zweckmässiger wäre es, das Uranoxysulfuret in Uranroth übergehen zu lassen, und letzteres abzufiltriren. Diess liesse sich höchstens dann versuchen, wenn das benutzte Schwefelammonium keine Spur des Niederschlags *auflöst.*

die Masse in einem Platintiegel und inmitten einer oxydirenden Atmosphäre, für den zweiten mit Hülfe des von H. Rose angegebenen Apparates*) unter Wasserstoff heftig glühen.

Selbstverständlich dürfen kohlensaures Ammoniak und fixe kohlensaure Alkalien bei der Fällung des Urans durch Schwefelammonium nicht zugegen sein. Ist die gegebene Lösung sauer, so neutralisirt man sie vorher durch Ammoniak.

Sind in der behandelten Lösung auch beträchtliche Quantitäten Alkali vorhanden, so ist das aus der Zersetzung des Oxysulfuretes hervorgehende Uranoxydul dennoch absolut alkalifrei. Folglich muss das Schwefelammonium, in der Wärme angewandt, für die Trennung des Uranoxyds von den *Alkalien* ganz besonders empfohlen werden.

Auf die nämliche Art könnte man das Uranoxyd vom *Kalk* und *Strontian* trennen, deren Abscheidung durch Schwefelsäure und ein geeignetes Volumen Alkohol indess auch eine sehr gute Methode ist, und wohl gar den Vorzug verdienen dürfte. Von der Scheidung des Uranoxyds vom *Baryt* mittelst Schwefelammonium ist dagegen geradezu abzurathen. Wendete man ein Sulfhydrat an, welches eine lösende Wirkung auf das Uranoxysulfuret auszuüben vermag, so würde hier zwar unter dem Einfluss des Barytsalzes alles Uran gefällt werden, allein der Niederschlag würde zugleich Schwefelbaryum enthalten (vergl. Abschn. II, am Schluss); man bekäme dann durch Erwärmen und darauffolgende Auswaschung des Zersetzungsproductes ein mit Uranoxyd-Baryt gemengtes Uranoxydul, jedenfalls würde in dem durch Calcination des letzteren gewonnenen Oxydoxydul Uranoxyd-Baryt vorhanden sein. Uebrigens lässt die Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure bei Gegenwart von Uranoxyd nichts zu wünschen übrig in Bezug auf Genauigkeit.

Nicht vergessen darf man, dass gleichzeitig anwesende Alkalien oder alkalische Erden (mit Ausnahme der Magnesia) vom Uranoxyd in bedeutenden Quantitäten chemisch verbunden mitgerissen werden, wenn man letzteres durch Ammoniak als

*) Traité compl., II, p. 244 u. 178 (auch p. 103); Handb., 6. Aufl., *II, S. 169 u. 77.*

Uranat niederschlägt. Zudem gewährt die Filtration des uransauren Ammoniaks, im Vergleich zu der des Gemenges von Uranoxydul und Schwefel, keine geringen Schwierigkeiten.

Die Trennung des Uranoxyds von solchen Metalloxyden, welche durch Schwefelammonium vollständig als Schwefelmetalle gefällt werden können (Oxyde des *Eisens, Mangans, Kobalts, Kupfers, Bleis, Zinks* u. s. w.), lässt sich, wie H. Rose*) ferner angiebt, auf die Art bewerkstelligen, dass man die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt und Schwefelammonium hinzufügt oder dass man sie mit einer im voraus bereiteten Mischung dieser beiden Reagentien behandelt. Das Uran bleibt dann gelöst, während die anderen Metalle sich als Sulfurete ausscheiden.

Hierzu ist zu bemerken, dass nach dem Zusatze des Schwefelammoniums und des Ammoniakcarbonates ein längere Zeit andauerndes und etwas starkes Erhitzen vermieden werden muss, weil so ein Theil des Urans sich zu den gefällten Schwefelmetallen schlagen könnte (vergl. Abschn. I, gegen das Ende); es kann übrigens für ein derartiges Erhitzen kein Grund vorliegen. Nachdem man aus der von den unlöslichen Sulfureten abfiltrirten Flüssigkeit einen grossen Theil des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks durch sehr gelindes Erwärmen verjagt hat, säuert man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure an, erwärmt hinreichend lange und filtrirt behufs Wegschaffung des Schwefels. Aus der sauren Lösung wird das Uran am besten durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und das Oxysulfuret sodann in Uranoxydul übergeführt. Will man, was natürlich auch angeht, das Uran durch Ammoniak allein niederschlagen, so schreibt H. Rose vor, die salzsaure Lösung vorher mit etwas Salpetersäure zu behandeln. Diess kann nicht schaden, ist jedoch streng genommen unnöthig; denn nachdem man die das Uranoxysulfuret enthaltende Mischung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium mit Salzsäure übersättigt, den Schwefelwasserstoff sowie die Kohlensäure ausgetrieben und den freien

*) Traité compl., II, p. 1216; Handb., 6. Aufl., II, S. 169 ff.; Zeitschrift f. anal. Chem., I, S. 412.

Schwefel entfernt hat, bringt Ammoniak in der Flüssigkeit stets einen rein gelben Niederschlag von Uranoxyd-Ammoniak hervor. —

Genauer und ausführlicher bespreche ich die vorstehend berührten Fragen im 4. Jahrg. (1865) von Fresenius' Zeitschrift f. anal. Chemie.

IV.

Verhalten der Uranoxydlösungen zu schwefligsaurem Ammoniak und Darstellung von Uranroth aus dem durch dieses Reagens erhaltenen Niederschlage.

Versetzt man in Wasser gelöstes salpetersaures Uranoxyd mit einer Auflösung von *krystallisirtem neutralen schwefligsauren Ammoniak**), so entsteht ein pulverig-krystallinischer Niederschlag von sehr schöner, glänzender hellgelber Farbe. Derselbe ist sowohl in reinem Wasser als im Ueberschusse des Fällungsmittels etwas löslich; durch nicht oxydirende Säuren wird er unter Entwickelung von schwefliger Säure aufgelöst. Meinen Analysen zufolge besteht dieser Niederschlag wesentlich aus *drittel-schwefligsaurem* (sogenannten *neutralem schwefligsauren*) Uranoxyd, das nach der Formel $Ur_2O_3.SO_2 + 2\,aq.$ zusammengesetzt ist; nur ist immer eine schwankende Quantität uransauren Ammoniaks, etwa $^1/_3$ oder die Hälfte vom Gewichte des metallischen Sulfites, mechanisch beigemengt.

Die Anwesenheit von uransaurem Ammoniak erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass die zerfliesslichen, weissen, seidenglänzenden Krystalle des neutralen Ammoniaksulfites ($NH_4O.SO_2 + aq.$) stark alkalisch reagiren und einen entschiedenen Geruch nach Ammoniak besitzen. Eine gewisse Quantität lose an die schweflige Säure gebundenen Ammoniumoxyds kann somit direct einen Theil des Uranoxyds an sich reissen, ähnlich wie es freies Ammoniak thut, während in der Hauptsache durch Wechselzersetzung schwerlösliches schwefligsaures Uranoxyd gebildet wird.

Wenn man nun durch den hellgelben Niederschlag von

*) Vergl. in Betreff dieses Salzes Graham-Otto's Lehrb. d. Chem., 2. Aufl., II, 2, S. 346 u. S. 442 der 1. Aufl.

Uransulfit in der nämlichen Flüssigkeit, worin er erzeugt wurde, lange Zeit einen sehr lebhaften Strom von Schwefelwasserstoff leitet und zugleich nach und nach mit Ammoniak sättigt, so erleidet derselbe höchst merkwürdige Farbenveränderungen. Mitunter wird die Masse zunächst schmutziggrün, sodann chocoladebraun, hierauf braunroth und zuletzt blutroth; in anderen Fällen tritt keine grünliche Färbung ein, sondern die Farbe geht der Reihe nach in Orangegelb, Gelbbraun, Chocoladebraun, Braunroth und Blutroth über; endlich kann es kommen, dass die Verwandlung noch einfacher von Statten geht, indem die hellgelbe Substanz sich erst orangegelb und dann direct blutroth färbt. Diese Schwankungen hangen von dem Verhältnisse ab, in welchem die Quantitäten der in Wirkung tretenden Substanzen zueinander stehen, sowie von der Art und Weise, wie die ganze Operation geleitet wird; stets ist das Endproduct, dessen Gewinnung durchschnittlich eine halbe Stunde in Anspruch nimmt, ein prachtvolles *Uranroth*, wenn gewisse Handgriffe und Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. So muss man gleich nach der Fällung durch Ammoniaksulfit schon die Flüssigkeit ammoniakalisch machen, weil sonst der Schwefelwasserstoff mit dem Ueberschusse des genannten Salzes freien Schwefel giebt, wodurch der gelbe Niederschlag ein weissliches Aussehen erlangt; ferner darf das Ammoniak nicht in zu bedeutender Menge angewandt werden und vor allen Dingen muss man darauf achten, dass kein zu grosses Uebermaass von schwefligsaurem Ammoniak vorhanden sei. In der That kann hierdurch die Bildung des Uranrothes vollständig vereitelt werden; und bisweilen geschieht es, dass alles Uran in Lösung übergeht, worauf es sich erst nach dem Uebersättigen mit einer Säure durch die gewöhnlichen Fällungsmittel wieder niederschlagen lässt. Ich habe dieses sonderbare Phänomen in solchen Fällen wahrgenommen, wo das schwefligsaure Ammoniak bedeutend vorherrschte. Es kommt alsdann ein Moment, wo sich sämmtliches Uran plötzlich zu einer braunen Flüssigkeit auflöst, aus der weder durch weiteren Zusatz von Ammoniak noch auch durch Schwefelammonium eine Spur des Metalles gefällt werden kann; gleichzeitig tritt unter dem

Einfluss des Schwefelwasserstoffstromes eine reichliche Ausscheidung grösserer Täfelchen von graugelbem Schwefel ein. Die beobachteten Erscheinungen deuten darauf hin, dass unter diesen Umständen *Pentathionsäure* entsteht.

Nachdem das blutrothe Product eine gehörige Tiefe der Farbe bereits erlangt hat, ist es doch zweckmässig, den Schwefelwasserstoff noch eine Zeitlang durchzuleiten. Die überragende Flüssigkeit ist nun ganz wasserhell und farblos; an der Luft bräunt sie sich aber ziemlich bald und diese Alteration schreitet von oben nach unten fort. Hat sie den Boden des Gefässes, wo sich das Uranroth befindet, erreicht, so wird letzteres auch zersetzt, indem es in eine schwarze Masse übergeht. Aus diesem Grunde muss man zu Anfang etwas schnell durch Decantiren auswaschen.

Das so erhaltene Uranroth hat im Ganzen genau die nämlichen Eigenschaften wie das durch Einwirkung von Schwefelammonium gewonnene Uranroth; seine Farbe ist jedoch etwas heller und noch schöner und nach der Trocknung und Pulverung steht sie dem Zinnoberroth ziemlich nahe. Die Analyse eines solchen Uranrothes führte ebenfalls zu keinem rationellen Ergebnisse; es scheint sogar, dass man es hier mit einem noch complicirteren Gemenge zu thun hat, als bei dem früher betrachteten Uranroth*). —

Zum Schluss bemerke ich noch, dass ich Versuche anstellte, um zu constatiren, ob die verschiedenen Uranrothe sich nicht in der Oelmalerei benutzen liessen. Leider zersetzen dieselben sich allmählich, nachdem man sie mit Mohn- oder Nussöl angerieben hat; die Farbe, welche zuletzt bestehen bleibt, erinnert sehr an die sogenannte gebrannte *Terra de Siena.* Bei den in Schwefelammonium gebildeten Uranrothen erfolgt diese Alteration in kürzerer Zeit und am vollständigsten.

*) *Schwefligsaures Natron* verhält sich zu Uranoxydlösungen ganz analog dem schwefligsauren Ammoniak. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff unter Zusatz von etwas Natronlauge lässt sich aus dem erhaltenen hellgelben Niederschlag wiederum Uranroth bereiten. Indessen gelingt diese Darstellung ziemlich selten, und selbst wenn sie gelingt, zeigt doch das Product eine sehr geringe Beständigkeit: man kann es nicht ohne Veränderung auswaschen und abfiltriren.

XXVIII.

Bestimmung des Silberoxyds als metallisches Silber.

Von

Dr. Alexander Classen.

Silberoxyd lässt sich sehr leicht und genau durch Reduction mittels *Kadmium* als metallisches Silber bestimmen. Hat man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so dampft man unter Zusatz von Schwefelsäure ein, bis sämmtliche Salpetersäure ausgetrieben ist, löst das schwefelsaure Silberoxyd in heissem Wasser auf und bringt ein Stäbchen Kadmium in die betreffende Flüssigkeit. Die Reduction des Silberoxyds erfolgt augenblicklich, das ausgeschiedene Metall lässt sich sehr leicht vom Kadmium entfernen und zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen, welche rasch und ohne allen Verlust durch Decantation mit heissem Wasser gereinigt werden kann. Man kann die Reduction in einem vorher tarirten Porcellantiegel vornehmen, das Silber wird auch hier vollständig ausgefällt. Da dem reducirten Metall leicht etwas Kadmium beigemengt sein kann, so thut man gut die noch saure Flüssigkeit so lange zu erwärmen, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet. In der klaren Flüssigkeit lässt sich keine Spur Silber mehr nachweisen. Das reducirte Silber wird so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction mehr mit Chlorbaryum giebt, dann getrocknet und zuletzt geglüht. Die grauschwarze Farbe des gefällten Silbers geht hierbei in die silberweisse über. — Die erhaltenen Resultate sind genau.

I. 0,1904 Grm. Silber wurden in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und die Lösung mit Kadmium reducirt. Das reducirte Silber wurde geglüht und gewogen. Es ergaben sich 0,1905 Grm. Silber oder 100,05 p.C.

II. 0,2414 Grm. Silber auf dieselbe Weise behandelt, ergaben nach der Reduction 0,2413 Grm. oder 99,96 p.C.

III. 0,2361 Grm. Silber ergaben 0,236 Grm. oder 99,96 p.C.

IV. 0,1563 Grm. Silber ergaben 0,1563 Grm. oder 100,00 p.C.

Die Reduction von Silberoxydverbindungen mittelst Kadmium geht sehr rasch vor sich, selbst wenn dieselbe in Porcellangefässen ausgeführt wird. Da das Kadmium sich nur wenig in verdünnter Säure löst, lässt sich ein und dasselbe Stück zu vielen Reductionen benutzen, ohne dass dasselbe seine glatte Oberfläche verliert.

Frisch gefälltes Chlorsilber lässt sich ebenfalls auf diese Weise leicht in metallisches Silber überführen und als solches bestimmen. Die vielen Vortheile, welche das Kadmium dem Zink gegenüber bei derartigen analytischen Arbeiten darbietet, wird man bei Anwendung desselben leicht erkennen.

Aachen, 10. März 1866.

XXIX.

Ueber die Anwendung der Verbindungsspectren zur Entdeckung von Chlor, Brom und Jod in geringster Menge.

Von

Alexander Mitscherlich.

Bekanntlich ist es eine der schwierigsten Aufgaben, kleine Quantitäten von Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen in einem Gemenge von Haloïdsalzen zu entdecken, und es ist vollständig unmöglich, Spuren dieser Körper in solchen Gemengen durch die bisherigen Methoden nachzuweisen.

Es ist mir gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, durch die man leicht Chlor-, Brom- und Jodverbindungen durch den Spectralapparat auffinden und die geringsten Mengen dieser Salzbildner, weniger als ein Milliontel, entdecken kann.

Das Kupfer, das sich vor allen anderen Metallen dadurch auszeichnet, dass es Verbindungen mit den Salzbildnern eingeht, die bei höherer Temperatur durch den Einfluss anderer Substanzen sich sehr schwer zersetzen und erst bei der höchsten Temperatur, die wir erzielen können, in ihre Bestandtheile zerlegt werden, eignet sich vorzüglich durch die Spectren dieser Verbindungen zur Erkennung der kleinsten Mengen der

Ganz anders verhalten sich die meisten anderen Metalle in dieser Hinsicht, wie ich diess in meiner letzten Abhandlung über die Spectren*) gezeigt habe; wie z. B. die Metalle der Alkalien, die, wenn man sie schon in Flammen von niedriger Temperatur bringt, sich aus ihren Verbindungen ausscheiden, oder die der alkalischen Erden und das Wismuth, die zwar Spectren der Haloïdsalze auf Umwegen sehr gut erkennen lassen, aber sich leicht im metallischen Zustand oder als Oxyd abscheiden. Man beobachtet durch das Spectrum, dass sich in der Flamme aus letzteren Verbindungen durch den Einfluss des Sauerstoffs die Oxyde, und durch die hohe Temperatur und die reducirenden Gase die Metalle bilden.

Zur Nachweisung der Salzbildner auf spectralanalytischem Wege ist demnach nur Kupfer zweckmässig anzuwenden.

Die Untersuchung geschieht nach folgenden Methoden:

Die getrockneten, festen Substanzen werden mit der Hälfte ihres Gewichtes an schwefelsaurem Ammoniak und einem Zehntel Gewichtstheil Kupferoxyd innig gemengt und nach Methode 3 meiner letzten Abhandlung untersucht; d. h. das Gemenge wird in die kugelförmige Erweiterung eines Glasrohres gebracht, welches auf der einen Seite mit einem Wasserstoffapparat nach Rose in Verbindung steht, der einen continuirlichen Strom giebt, auf der anderen Seite nahe der Kugel offen ist. Ueber die Masse leitet man das Wasserstoffgas, entzündet es und erhitzt sie langsam. Es färbt sich die Flamme stets anfangs etwas durch eine Oxydationsstufe des Kupfers, bis das Kupferoxyd reducirt ist; man sieht hierbei durch den Spectralapparat eine Helligkeit im Grün, die meist zu unklar ist, um ein bestimmtes Spectrum deutlich erkennen zu lassen; später treten dann sehr deutlich die Spectren der Haloïdsalze des Kupfers auf, die nach den Zeichnungen in den Tafeln V und VI des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift leicht zu erkennen sind. Die in diesen Tafeln enthaltenen Abbildungen der Spectren entsprechen in der vorliegenden Ausführung nicht vollständig meinen Wünschen, und ich be-

*) Pogg. Ann. (1864) Bd. 121, S. 459; dies. Journ. 86, 13; Taf. I.

absichtige deshalb in Begleitung einer demnächst zu veröffentlichenden Abhandlung dieselben von Neuem in Farben zu geben.

Bei sehr schwachen Reactionen erkennt man die Chlorverbindung am besten durch die Linien bei 105 und 109 und durch die Helligkeit bei 85 bis 87 der gezeichneten Scale, die Bromverbindung durch die Helligkeiten bei 85, 88 1/2 und 92 und das Jodkupfer durch die Helligkeiten bei 96, 99 und 102 1/2. Es lässt sich nach dieser Methode ohne weitere Uebung 1/4 p.C. Chlor, 1/2 p.C. Brom und 1 p.C. Jod nachweisen; ein geübter Beobachter kann viel kleinere Quantitäten entdecken. Als ein Nachtheil dieser Methode erscheint es indess, dass das schwefelsaure Ammoniak, welches bei der höheren Temperatur sich zersetzt und das Ammoniakspectrum giebt, die Reaction sehr verdunkelt. Bei mehreren Verbindungen ist ein Zusatz von diesem Salz zur Zersetzung der angewandten Substanzen unnöthig, so beim Chlorsilber, bei den Chlorverbindungen des Quecksilbers u. a. m., bei diesen ist dann die Reaction ausserordentlich scharf.

Bei Anwendung von schwefelsaurem Ammoniak lassen sich die Salzbildner, wenn sie in kleineren Quantitäten mit einander gemengt vorkommen, schwer erkennen, so dass, um dieselben in diesem Falle nachzuweisen, die folgende Methode angewendet werden muss:

Man fällt die Salzbildner mit einem Silbersalz, versetzt den getrockneten Niederschlag mit dem doppelten Gewicht Kupferoxyd, mengt die Masse innig und untersucht dieselbe, wie angegeben. Man findet auf diese Weise weniger als 1/10 p.C. Chlor, 1/9 p.C. Brom und 1/8 p.C. Jod in dem durch das Silbersalz entstandenen Niederschlage. Die Spectren treten hierbei nach einander auf, zuerst das des Chlorkupfers, dann das des Bromkupfers und zuletzt das des Jodkupfers. Diese Erscheinung rührt von der verschiedenen Flüchtigkeit dieser Kupfersalze her. Chlorkupfer verflüchtigt sich schon weit unter der Temperatur der Rothgluth, Bromkupfer nahe dieser Temperatur und Jodkupfer bei schwacher Rothgluth. Je langsamer die Verflüchtigung vorgenommen wird, desto genauer sind die Resultate der Analyse.

Sind die geringsten Spuren von Jod- und Bromverbindungen bei einem grossen Ueberschuss von einer Chlorverbindung vorhanden, so setzt man zur Lösung ungefähr ein Zehntel Gramm salpetersaures Silberoxyd hinzu, lässt den Niederschlag kurze Zeit stehen, und nimmt dann dieselbe Operation, wie oben angegeben, vor. Es ist in diesem Niederschlag die grösste Menge des Jods und Broms enthalten, so dass man in ihm leicht diese Körper nachweisen kann.

Um ein Bild von der Genauigkeit dieser Methode zu geben, will ich nur folgende Versuche anführen: Zu einem Pfunde Kochsalz, das kein Brom enthielt, wurden 5 Mgrm. Bromnatrium hinzugesetzt, hierzu 1 Decigrm. salpetersaures Silberoxyd und, wie angegeben, der Niederschlag behandelt. Nachdem das Spectrum des Chlorkupfers längere Zeit beobachtet war, konnte man fünf Minuten lang das Spectrum des Bromkupfers deutlich erkennen. Zu der Kochsalzlösung wurde von Neuem 1 Decigrm. salpetersaures Silberoxyd gesetzt und das Gemenge ebenso untersucht. Sechs Minuten lang konnte man die Reaction beobachten.

Entsprechende Versuche wurden mit Jodverbindungen angestellt; die Reactionen erfolgten hierbei mit derselben Schärfe. Da eine Zehntel Minute zur Erkennung des Spectrums hinreichend ist, die Reaction aber über zehn Minuten dauerte, da durch dieselbe ein Hunderttausendtel nachgewiesen wurde, lässt sich somit ein Zehnmilliontel Jod oder Brom im Chlornatrium entdecken.

Man kann hieraus ersehen, dass diese Erkennungsmethode fast unbegränzt ist, wenn nur genug des zu untersuchenden Körpers vorhanden ist.

In $6^1/_2$ Pfund Meerwasser, das ich der Güte des Herrn A. Lasard in Minden verdanke, der es selbst in der Nähe von Helgoland geschöpft hat, liess sich 7 Minuten lang die Reaction auf Brom beobachten. Jod konnte ich nicht nachweisen, da wahrscheinlich die Menge des angewandten Wassers zu gering war.

Im Wasser des todten Meeres, von dem mir ebenfalls nur geringe Quantitäten zu Gebote standen, fand ich grössere Mengen von Brom, aber auch kein Jod.

In einer geringen Menge Mutterlauge von der Kochsalzbereitung aus Salzsolen, habe ich verhältnissmässig grosse Mengen von Brom und kein Jod gefunden.

Hat man organische Substanzen auf Salzbildner zu untersuchen, so geschieht diess in einer Röhre mit 2 Kugeln, die mit dem Wasserstoffapparat in Verbindung steht. In der der Flamme zunächst gelegenen Kugel wird das Kupferoxyd erhitzt, und über das durch den Wasserstoff nun reducirte Oxyd werden die Producte der erhitzten organischen Substanz, die sich in der anderen Kugel befindet, geleitet; man kann auf diese Weise die geringste Menge von Chlor, Brom und Jod entdecken, und zwar auch Spuren des einen Salzbildners bei grossem Ueberschuss der anderen.

Es würde von grosser Wichtigkeit sein, eine gute Methode aufzufinden zur Bestimmung der Quantität der Salzbildner in ihren Gemengen, da die bisherigen viel zu wünschen übrig lassen. Es liegt deshalb nahe zu versuchen, ob sich quantitativ die Menge der Salzbildner annähernd durch das Spectrum ermitteln lassen. Ich leitete zu diesem Zweck durch gleich stark erhitzte, gleich grosse mit der Substanz gefüllte Kugelröhren mit gleicher Oeffnung von der oben angegebenen Form einen gleich starken Strom von Wasserstoff, und konnte die Quantität sowohl eines Salzbildners, als auch eines Gemenges von mehreren allerdings durch die Zeit der Verdampfung ihrer Kupferverbindungen ungefähr bestimmen, da zuerst das Chlor-, dann das Brom- und zuletzt das Jodkupfer so verdampfte, dass man den Uebergang aus dem einen Spectrum in das andere deutlich beobachten konnte. Aber die kaum zu vermeidenden grossen Fehlerquellen machen die Operation so schwierig, dass sie als analytische Methode keine Anwendung finden wird.

Als Resultat der angeführten Untersuchungen ergiebt sich Folgendes: Eine quantitative Bestimmung der Salzbildner durch das Spectrum ist nicht wohl ausführbar, die qualitative Analyse derselben, die bei ihren Gemengen von besonderem Werthe ist, lässt sich dagegen mit der grössten Leichtigkeit und Sicherheit vornehmen; diese Untersuchungs*methode* übertrifft bei weitem alle bisher hierzu angewandten

an Genauigkeit und kann den allerschärfsten analytischen Methoden an die Seite gestellt werden.

Als vorläufige Notiz erlaube ich mir Folgendes anzufügen.

Bei der Verfolgung der in meiner oben erwähnten Abhandlung*) veröffentlichten Thatsachen, betreffend die Beziehungen der Spectren zu den Atomgewichten, habe ich gefunden, dass sich derartige Beziehungen ausser bei den dort angeführten Salzen auch bei anderen Verbindungen auffinden lassen, und ferner, dass dieselben auch zwischen den Atomgewichten und Spectren *der meisten Metalloide* bestehen.

Schon in meiner letzten Abhandlung sprach ich auf Grund der verschiedenartigen Spectren des Jods und des analogen Verhaltens dieser Spectren mit denen der Metalle und ihrer Verbindungen die Ansicht aus, dass Jod ein zusammengesetzter Körper sei, und glaube folgern zu dürfen, dass sich wie Jod auch einige andere Metalloide verhielten. Durch weitere Untersuchungen habe ich solche verschiedenartigen Spectren bei fast allen Metalloiden gefunden, und muss diese somit ebenfalls als *zusammengesetzte Körper* betrachten.

Die Experimente, welche diese Auffassung begründen, werde ich demnächst mit den anderen Resultaten meiner Untersuchungen mittheilen.

Berlin, Juli 1865.

XXX.

Untersuchungen über die Säuren der Acrylreihe.

Umwandlung der Milchsäure.

Der unverhältnissmässig wenig von den Chemikern berücksichtigten Acryl- und Oleinsäure-Reihe haben Frankland und Duppa ihre Aufmerksamkeit zugewendet (Journ. Chem. Soc. [2] III, p. 133). Das Resultat ihrer Untersuchungen, welches wir nachstehend mittheilen, ist eine wesentliche Bereicherung unserer Kenntnisse über diese Säuren und eröffnet eine Einsicht in deren atomistische Constitution.

---

*) Pogg. Ann. Bd. 121 (1864) S. 459.

Aethylcrotonsäure. Wenn Phosphorchlorür (PCl_3) allmählich zu leucinsaurem Aether (s. dies. Journ. 90, 63) gemischt wird, entsteht unter mächtiger Entwickelung von Chlorwasserstoffdämpfen eine hohe Temperatur, amorpher Phosphor scheidet sich ab und nach einiger Zeit des Erhitzens in aufwärts gerichtetem Destillirapparat ist die Einwirkung vollendet. Man destillirt jetzt fast zur Trockne ab, mischt das Destillat mit Wasser, hebt die dabei entstehende obere Schicht ab und wäscht diese mit Wasser und verdünnter Sodalösung. Bei der Rectification siedet sie zwischen 162° und 168° C. und über Chlorcalcium getrocknet geht der grösste Theil davon bei 165° C. über. Diese ätherische Flüssigkeit hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_4$ und ist als der Aethyläther der äthylirten Crotonsäure zu betrachten. Ihre Bildung ergiebt sich aus der Gleichung: $3.C_{16}H_{16}O_6 + PCl_3 = 3.C_{16}H_{14}O_2 + \dot{H}_3\ddot{P} + 3\,HCl$, oder

$$3\left\{\begin{matrix} C_2\begin{cases} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ HO_2 \end{cases} \\ C_2\begin{cases} O_2 \\ O_2C_4H_5 \end{cases} \end{matrix}\right\} + PCl_3 = 3\left\{\begin{matrix} C_2\begin{cases} C_4H_5 \\ C_4H_4 \end{cases} \\ C_2\begin{cases} O_2 \\ O_4C_4H_5 \end{cases} \end{matrix}\right\} + P\begin{cases} O_2H \\ O_2H \\ O_2H \end{cases} + 3HCl.$$

(leucinsaures) biäthoxalsaures Aethyloxyd — äthylcrotonsaures Aethyloxyd

Das äthylcrotonsaure Aethyloxyd ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von sehr durchdringendem Geruch (nach Pfeffermünzöl und Champignons) und von brennendem Geschmack, fast unlöslich in Wasser, dem es seinen Geruch und Geschmack in hohem Grade mittheilt, löslich in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und von 0,9203 spec. Gew. bei + 13° C. Es oxydirt sich nicht an der Luft, wird nicht durch Wasser zersetzt, siedet bei 165° C. und destillirt ohne Zersetzung. Dampfdichte 4,83 (berechnet 4,90, H_2O_2 = 2 Vol.).

Mit kochendem weingeistigen Kali zerlegt sich der Aether vollständig in Alkohol und äthylcrotonsaures Kali, aus welchem nach Entfernung des Alkohols die Säure durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Mit den Wasserdämpfen geht dieselbe als eine ölige Flüssigkeit über,

welche schon im Kühler krystallinisch erstarrt. Erwärmt schwimmt sie als farbloses Oel auf dem Wasser und beim Erkalten erstarrt sie zu einer Masse glänzender langer Krystalle, welche abgepresst und im Voraus getrocknet specifisch schwerer als Wasser sind. Sie bestehen aus $C_{12}H_{10}O_4 = C_4\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_4\\\overline{O_2}\\O_2H\end{cases}$

Die Aethylcrotonsäure krystallisirt sehr leicht beim Schmelzen in glänzenden vierseitigen Prismen, die bei 39,5° C. schmelzen und einen eigenthümlichen Geruch nach Pyrogallus- und Benzoësäure (?) besitzen. Sie sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, aber spärlich in Wasser, doch so, dass diese Lösung stark Lakmus röthet und die stärksten Basen neutralisirt.

Die Salze der Aethylcrotonsäure werden beim Verdampfen leicht basisch. Das Kali-, Natron- und Barytsalz haben seifige Beschaffenheit.

Das *Silber*salz fällt als weisser krystallinischer Niederschlag aus mässig concentrirter Lösung des Ammoniaksalzes und Silbernitrats. Aus Wasser krystallisirt es in kleinen Blättern, die am Licht oder bei 100° nur wenig sich färben, aber im Vacuo verdampft Säure verlieren. Im Vacuo getrocknet, besteht das Salz aus $C_{12}H_9AgO_4$.

Das *Kupfer*salz scheidet sich als schön grünblauer Niederschlag aus, der beim Kochen leicht Säure verliert und im Vacuo getrocknet aus $C_{24}H_{18}CuO_8$ besteht.

Das *Blei*salz fällt als glänzender weisser käsiger Niederschlag, völlig unlöslich in Wasser und aus $C_{24}H_{18}PbO_8$ bestehend.

Erhitzt man Aethylcrotonsäure mit grossem Ueberschuss von Kalihydrat bis etwa 180° C., so spaltet sie sich unter Wasserstoffentwickelung in *Essig-* und *Butter*säure:

$$C_{12}H_{10}O_4 + 2\dot{K}\dot{H} = C_8H_7KO_4 + C_4H_3KO_4 + 2H.$$

Dasselbe geschieht bei gleicher Behandlung der mit der Aethylcrotonsäure isomeren Brenzterebinsäure.

Methylcrotonsäure. Auf ganz analoge Art wie die Aethyl-

crotonsäure bildet sich aus dem äthylmethyloxalsauren Aether der methylcrotonsaure, welcher durch Behandlung mit weingeistigem Kali in Alkohol und Methylcrotonsäure zerfällt. Der Aether dieser Säure, obwohl nicht analysirt, muss die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_4$ haben und die Methylcrotonsäure aus $C_{10}H_8O_4 = C_4\begin{cases}C_2H_3\\C_4H_4\\O_2\\O_2H\end{cases}$ bestehen.

Dieselbe schmilzt bei 62° C., krystallisirt in glänzenden Nadeln, besitzt denselben gewürzhaften Geruch, aber weit bessere Löslichkeit in Wasser wie die Aethylcrotonsäure. Auch ihre Salze haben die Neigung basisch zu werden.

Das *Baryt*salz, durch Absättigung der Säure mit kohlensaurem Baryt bereitet, ist auch im Vacuo schwer krystallisirbar. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und besteht aus $C_{20}H_{14}BaO_8$.

Das *Silber*salz fällt als weisses krystallinisches Pulver nieder, ist wenig in Wasser löslich, wenig vom Licht veränderbar und besteht im Vacuo getrocknet aus $C_{10}H_7AgO_4$.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat spaltet sich die Methylcrotonsäure in Propion- und Essigsäure, also eben so wie die ihr isomere Angelicasäure.

Methylacrylsäure. Behandelt man bimethoxalsauren*) Aether auf die oben beschriebene Weise mit Phosphorchlorür, so destillirt ein farbloser Aether von eckelerregendem Geruch nach faulenden Schwämmen über, den man für crotonsauren halten sollte und der in der That auch dessen Zusammensetzung hat, aber die Säure ist nur metamer mit der Crotonsäure. Die

*) Die *Bimethoxalsäure* erhält man nach den Vff. bekanntlich am bequemsten durch Erwärmung von 2 Aeq. Jodmethyl und 1 Aeq. oxalsaurem Methyloxyd mit Ueberschuss von Zinkamalgam, Zersetzung des resultirenden Zinksalzes mit Barytwasser und des Barytsalzes durch Schwefelsäure. Die Säure $C_4\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\O_2\\O_2H\\O_2H\end{cases}$ bildet der Oxalsäure ähnliche *Prismen, schmilzt* bei 75,7°, siedet bei 212° und destillirt unzersetzt über.

Verff. nennen sie Methylacrylsäure und ertheilen ihr die Formel $C_4\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_2\\\overline{O_2}\\O_2H\end{cases}$. Sie geht bei Destillation ihres durch Kalihydrat zersetzten Aethers mit Schwefelsäure als farbloses, bei 0° nicht erstarrendes Oel von Pyrogallussäuregeruch über, welches sich allmählich in Wasser löst, stark sauer reagirt und Salze bildet, die leicht basisch werden.

Das *Silber*salz, $C_8H_5AgO_4$, fällt als weisser Niederschlag, ist nur spärlich in Wasser löslich und wenig vom Licht afficirbar.

Das *Baryt*salz ist sehr leicht in Wasser löslich und erstarrt beim Verdampfen seiner Lösung zu einer durchsichtigen gummiähnlichen Masse.

Das *Kupfer*salz ist erträglich in Wasser löslich, ganz unähnlich dem isomeren crotonsauren Kupferoxyd.

Bei Behandlung der Methylacrylsäure mit Kalihydrat nahezu bei der Temperatur siedenden Oels, entwickelt sich viel Wasserstoff und der Rückstand liefert mit Schwefelsäure destillirt, nichts anderes als Propionsäure. Man musste bei dieser Spaltung zugleich Ameisensäure erwarten, nach der Formel $C_8H_6O_4 + 2\dot{K}\dot{H} = C_6H_5KO_4 + C_2HKO_4 + 2\dot{H}$. Aber das Destillat enthielt keine Spur davon, auch nichts von Oxalsäure und die Vff. überzeugten sich durch directe Versuche, dass bei jener Temperatur die Ameisensäure mit Kalihydrat in Kohlensäure zerfällt, ohne dazwischen Oxalsäure zu bilden, was bei niedrigerer Temperatur wohl geschieht.

Die *Einwirkung des Phosphorchlorürs auf milchsauren Aether* giebt nicht, wie man erwarten sollte, acrylsauren Aether, sondern chlorpropionsauren $C_6H_4Cl(C_4H_5)O_4$ unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. In welcher Weise diese Zersetzung Platz greift, hoffen die Vff. später aufklären zu können. Es muss hier eine Entziehung von Wasser stattfinden, welche sie auch bei der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf den biäthoxalsauren (leucinsauren) Aether beobachteten, wobei äthylcrotonsaurer Aether entstand

$$2\,C_{16}H_{16}O_6 + 2\ddot{\dot{P}} = 2\,(C_{12}H_9(C_4H_5)O_4) + 2\dot{H}\ddot{\dot{P}}.$$

Sie hoffen auf diese Weise den milchsauren Aether in acrylsauren umwandeln zu können.

Verhältniss der künstlichen Säuren der Acrylreihe zu den natürlichen.

Wenn man für die Acrylsäure die rationelle Formel $C_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ \frac{C_2H_2}{O_2} \\ O_2H \end{matrix} \right.$ annimmt, so muss sie das niedrigste Glied ihrer Reihe sein und kann ohne eine Aenderung in der Stellung der Atome mit Rücksicht auf den gruppirenden Kohlenstoff, der den Isomerismus bedingt, in keine isomere Verbindung verwandelt werden.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat verwandelt sich bekanntlich die Acrylsäure unter Wasserstoffentwickelung in Essig- und Ameisensäure, wobei das zweiatomige Methylen durch 2 Atome Wasserstoff ersetzt und gleichzeitig zu Ameisensäure oxydirt wird

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ \frac{C_2H_2}{O_2} \\ O_2H \end{matrix} \right\} + 2\dot{K}\dot{H} = C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ \frac{}{O} \\ O_2K \end{matrix} \right\} + C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ O_2 \\ O_2K \end{matrix} \right\} + H_2.$$

Es ist aber auch noch eine andere nicht unwahrscheinliche Annahme statthaft, dass nämlich das Molekül der Acrylsäure gänzlich zersplittert, in Folge der Trennung der beiden herrschenden Doppelatome des Kohlenstoffs und eine Wandlung des sechsatomigen in den vieratomigen Kohlenstofftypus eintritt:

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ \frac{C_2H_2}{O_2} \\ O_2H \end{matrix} \right\} + 2\dot{K}\dot{H} = C_2 \underbrace{\left\{ \begin{matrix} H \\ O_2 \\ O_2K \end{matrix} \right\}}_{\text{ameisensaures Kali}} + C_2 \underbrace{\left\{ \begin{matrix} C_2H_2 + H \\ O_2 \\ O_2K \end{matrix} \right\}}_{\text{essigsaures Kali}} + H_2.$$

Welche von beiden Ansichten die richtige sei, lässt sich nicht entscheiden, so lange die beiden Radicale oberhalb des Strichs in der Formel durch die Differenz von Kohlenstoff sich unterscheiden. Glücklicherweise existiren zwei Säuren, in denen die beiden Radicale oberhalb des Strichs eine je *gleiche* Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, nämlich

Aethylcrotonsäure und Methylacrylsäure, in denen die Natur ihrer Radicale überdies durch die synthetische Bildung derselben notorisch ist, und diese entscheiden über die Art der Umwandlung. Träte eine Verwandlung des 6atomigen in den 4atomigen Kohlenstofftypus ein, so müsste die Aethylcrotonsäure in 2 Atome Propionsäure und die Methylacrylsäure in 2 Atome Essigsäure zerfallen; wird aber der 6atomige Typus aufrecht erhalten, so muss die Aethylcrotonsäure mit Kalihydrat in Butter- und Essigsäure und die Methylacrylsäure in Propion- und Ameisensäure zerfallen. Diess letztere findet in der That statt:

$$C_4\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_4\\\overline{O_2}\\HO_2\end{matrix}\right\}+2\dot{K}\dot{H}=C_4\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\\\overline{O_2}\\O_2K\end{matrix}\right\}+C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\O_2\\O_2K\end{matrix}\right\}+H_2.$$

Aethylcrotonsäure.

$$C_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_2\\\overline{O_2}\\O_2H\end{matrix}\right\}+2\dot{K}\dot{H}=C_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\\\overline{O_2}\\O_2K\end{matrix}\right\}+C_2\left\{\begin{matrix}H\\O_2\\O_2K\end{matrix}\right\}+H_2.$$

Methylacrylsäure.

Demnach wird der 6atomige Typus aufrecht erhalten.

Beurtheilt man nun auf Grundlage der oben mitgetheilten Thatsachen, die Constitution der anderen hierher gehörigen Säuren, nämlich der Croton-, Angelica-, Brenzterebin- und Oelsäure, so stellt sich folgendes heraus:

Die Crotonsäure besitzt als einzig zulässige Formel $C_4\left\{\begin{matrix}H\\C_4H_4\\\overline{O_2}\\O_2H\end{matrix}\right.$, aus welcher nicht nur ihre Zersetzungsproducte durch Kalihydrat erklärlich werden, sondern auch die beiden homologen Säuren, die Methyl- und Aethylcrotonsäure. In beiden letzteren ist der basische Wasserstoff der Crotonsäure durch Methyl, resp. Aethyl ersetzt:

$$C_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_4\\\overline{O_2}\\O_2H\end{matrix}\right.\quad\text{und}\quad C_4\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_4\\\overline{O_2}\\O_2H\end{matrix}\right..$$

Die Zusammensetzung der Angelicasäure kann durch drei Formeln ausgedrückt werden

$$C_4\begin{cases}H\\ C_6H_6\\ O_2\\ O_2H\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_4\begin{cases}C_2H_3\\ C_4H_4\\ O_2\\ O_2H\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_4\begin{cases}C_4H_5\\ C_2H_2\\ O_2\\ O_2H\end{cases}$$

Von diesen ist nur die erste zulässig, weil die Säure mit Kalihydrat in Propion- und Essigsäure zerfällt, was bei der dritten unmöglich ist, und weil die zweite die der Methylcrotonsäure ist, die einen um 17° höheren Schmelzpunkt besitzt.

Für die Brenzterebinsäure sind vier Formeln möglich, nämlich

$$C_4\begin{cases}H\\ C_8H_8\\ O_2\\ O_2H\end{cases}, \quad C_4\begin{cases}C_2H_3\\ C_6H_6\\ O_2\\ O_2H\end{cases}, \quad C_4\begin{cases}C_4H_5\\ C_4H_4\\ O_2\\ O_2H\end{cases} \text{ und } C_4\begin{cases}C_6H_7\\ C_2H_2\\ O_2\\ O_2H\end{cases}$$

Von diesen sind die zweite und vierte von vornherein unzulässig, weil die Zersetzungsproducte mit Kali für die zweite 2 Atome Propionsäure, für die vierte Valerian- und Ameisensäure sein müssten, die Brenzterebinsäure aber nach Chautard in Butter- und Essigsäure zerfällt. Die erste und dritte Formel finden sich damit in Uebereinstimmung. Da nun die dritte Formel die für die Aethylcrotonsäure ist, so bleibt für die Brenzterebinsäure nur die erste übrig. Die letztere unterscheidet sich von der ihr isomeren Aethylcrotonsäure dadurch, dass sie noch bei —20° C. flüssig ist.

Die Oelsäure kann in ihrer rationellen Zusammensetzung noch nicht genau bestimmt werden, insofern es noch an künstlichen Synthesen fehlt, die mit ihr vergleichbar sind. Von den sechszehn möglichen Formeln schliessen sich vierzehn aus, als nicht in Uebereinstimmung mit den Zersetzungsproducten durch Kalihydrat. Die anderen beiden

$$C_4\begin{cases}H\\ C_{32}H_{32}\\ O_2\\ O_2H\end{cases} \quad \text{und} \quad C_4\begin{cases}C_{28}H_{20}\\ C_4H_4\\ O_2\\ O_2H\end{cases}$$

liefern zwar in gleicher Weise mit Kalihydrat Palmitin- und Essigsäure, aber es fehlen noch entscheidende Thatsachen,

um sich für die eine von beiden mit Sicherheit entscheiden zu können. Die Vff. neigen dahin, der ersteren von beiden den Vorzug zuzuerkennen, weil die übrigen in ihrer Constitution bekannten Säuren dieser Reihen als Radicale nur *ein* zusammengesetztes (Kohlenstoff) Radical neben Wasserstoff enthalten.

Beziehungen der Acrylsäure- zur Milchsäure-Reihe.

Die Umwandlung der Milchsäure- in die Acrylsäure-Reihe geht einfach so vor sich, dass die Entziehung der Elemente von 2 Aeq. Wasser aus dem basischen Theil einer Säure der Milchsäurefamilie das correspondirende Glied der Acrylfamilie liefert.

$$C_4\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\O_2H\\\hline O_2\\O_2H\end{matrix}\right\} - 2\dot{H} = C_4\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_4\\\hline O_2\\O_2H\end{matrix}\right.$$

Biäthyloxalsäure — Aethylcrotonsäure

$$C_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\O_2H\\\hline O_2\\O_2H\end{matrix}\right\} - 2\dot{H} = C_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_4\\\hline O_2\\O_2H\end{matrix}\right.$$

Aethylmethyloxalsäure — Methylcrotonsäure

$$C_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\O_2H\\\hline O_2\\O_2H\end{matrix}\right\} - 2\dot{H} = C_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_2\\\hline O_2\\O_2H\end{matrix}\right.,$$

Bimethyloxalsäure — Methylacrylsäure

In allen diesen Fällen ist der 6atomige Kohlenstofftypus erhalten, indem der Verlust eines Atoms Wasserstoff aus einem der einatomigen Radicale dieses letztere in ein zweiatomiges verwandelt, wodurch der durch den Weggang des Wasserstoffsuperoxydatoms entstandene Atomicitätsverlust wieder gedeckt wird.

Beziehungen der Acrylsäure- zur Essigsäure-Reihe.

Die Einwirkung des Kalihydrats auf die Säuren der Acrylreihe zeigt nicht minder wie ihre Synthesen, dass sie aus

der Essigsäurereihe abstammen, indem für 2 Atom Wasserstoff ein zweiatomiges Radical in sie eingetreten ist. So ist z. B. Acrylsäure eine durch Methylen substituirte Essigsäure:

$$C_4\begin{cases}H_3\\ \overline{O_2}\\ O_2H\end{cases} \qquad C_4\begin{cases}H\\ \overline{C_2H_2}\\ O_2\\ O_2H\end{cases}$$

und diess zeigt die Zersetzung der ersteren durch Kalihydrat, wobei das Methylen wieder gegen 2 Atome H ausgetauscht wird, obwohl die umgekehrte Verwandlung noch nicht gelungen ist. Die natürlichen Säuren der Acrylreihe, so weit man sie kennt, leiten sich alle von der Essigsäure ab, während die künstlichen alle von höhern homologen Gliedern der Essigsäurereihe abstammen; so ist z. B. die Methylacrylsäure = Methylenpropionsäure; die Methylcrotonsäure = Aethylenpropionsäure, die Aethylcrotonsäure = Aethylenbuttersäure.

Diese Art der Umwandlung der Essig- in die Acrylreihe lässt die Existenz einer anderen Säurefamilie vermuthen, welche aus der Essigsäure durch Substitution eines dreiatomigen Radicals an die Stelle der 3 Atome Wasserstoff entstehen könnte und die erste Säure (das niedrigste Glied) dieser Reihe würde die Formylessigsäure sein $C_4\begin{cases}C_2H\\ \overline{O_2}\\ O_2H\end{cases}$.

Analogie der Acrylreihe mit der Benzoëreihe.

Die nahen Beziehungen, welche bekanntlich zwischen der Benzoë- und Essigsäure-Reihe existiren, lassen es kaum zweifelhaft erscheinen, dass es eine Säurefamilie geben müsse, welche zur Benzoëreihe dieselbe Stellung einnimmt, wie die Acrylreihe zur Essigreihe. Wahrscheinlich besitzen wir schon ein solches Glied in der Zimmtsäure, die nach Chiozza durch Kalihydrat in Benzoësäure und Essigsäure zerfällt. Nur bleibt es hier unentschieden, welche Radicale in der Zimmtsäure seien, ob Wasserstoff und Toluylen $C_4\begin{cases}H\\ \overline{C_{14}H_6}\\ O_2\\ O_2H\end{cases}$ oder Aethylen

und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_3$ $C_4\begin{cases}C_{10}H_3\\C_2H_4\\\overline{O_2}\\O_2H\end{cases}$, beide werden mit Kali Essig- und Benzoësäure liefern.

Eine allgemein anwendbare Methode für die Darstellung der Acrylreiheglieder aus der Essigreihe wird zweifellos, auf die Benzoëreihe angewendet, zu einer ausgedehnten Benzacrylreihe führen, indem die mannigfaltigen Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ in die Benzoësäure eingeführt werden.

Constitution der Allylreihe.

Die augenfällige Beziehung des Allylalkohols und der Acrylsäure einerseits und die des Aethylalkohols und der Essigsäure andererseits, lassen einige Schlüsse auf die Constitution des Allylalkohols zu. Wenn man als Formeln für die Essigsäure und den Weinalkohol diese annimmt

$$\underbrace{C_4\begin{cases}\overline{H_3}\\\overline{O_2}\\O_2H\end{cases}}_{\text{Essigsäure}} \quad \text{und} \quad \underbrace{C_4\begin{cases}\overline{H_3}\\\overline{H_2}\\O_2H\end{cases}}_{\text{Alkohol}}$$

so müssen nach der obigen Annahme Acrylsäure und Allylalkohol so formulirt werden

$$\underbrace{C_4\begin{cases}H\\C_2H_2\\\overline{O_2}\\O_2H\end{cases}}_{\text{Acrylsäure}} \qquad \underbrace{C_4\begin{cases}H\\C_2H_2\\\overline{H_2}\\O_2H\end{cases}}_{\text{Allylalkohol}}$$

jedoch mit dem Vorbehalt, dass die genauere Kenntniss der Allylverbindungen und namentlich ihre Beziehungen zu dem dreiatomigen Allyl das letzte entscheidende Wort zu sprechen haben werden.

Die bis jetzt bekannten Glieder der Acrylreihe stellen sich, soweit ihre rationellen Formeln erforscht sind, in folgender Reihe dar. Die isomeren stehen neben einander.

Acrylsäure $C_4\begin{cases}H\\C_2H_2\\\overline{O_2}\\O_2H\end{cases}$ ...oner kochend icht er-

Methylacrylsäure $C_4\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_2\\O_2\\O_2H\end{cases}$ Crotonsäure $C_4\begin{cases}H\\C_4H_4\\O_2\\O_2H\end{cases}$

Methylcrotonsäure $C_4\begin{cases}C_2H_3\\C_4H_4\\O_2\\O_2H\end{cases}$ Angelicasäure $C_4\begin{cases}H\\C_6H_6\\O_2\\O_2H\end{cases}$

Aethylcrotonsäure $C_4\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_4\\O_2\\O_2H\end{cases}$ Brenzterebinsäure $C_4\begin{cases}H\\C_8H_8\\O_2\\O_2H\end{cases}$

Damalursäure $C_{14}H_{12}O_4$
Moringasäure $C_{30}H_{28}O_4$
Physetoleïnsäure $C_{32}H_{30}O_4$
Oleïnsäure $C_4\begin{cases}H\\C_{32}H_{32}\\O_2\\O_2H\end{cases}$
Döglingsäure $C_{38}H_{36}O_4$
Erucasäure $C_{44}H_{42}O_4$.

XXXI.

Ueber Morindin und Morindon; ein Beitrag zur näheren Kenntniss derselben.

Von

W. Stein.

Anderson hat, wie bekannt, zuerst aus der Wurzelrinde der *Morinda citrifolia* (in Indien *Sooranjee;* auf Java *Tangkoedoe* genannt, und von den Eingeborenen zum Färben benutzt), einen gelben Farbstoff ausgeschieden und *Morindin* genannt. Aus diesem erhielt er durch Sublimation das *Morindon*, wobei er die Vermuthung aussprach, dass auch concentrirte Schwefelsäure das Morindin in Morindon zu verwandeln im Stande sei.

Nachdem Rochleder die Ruberythrinsäure entdeckt hatte, welche mit dem Morindin der Beschreibung nach eine [illegible] so grosse Aehnlichkeit besitzt, als das Morindon mit dem [illegible] seien, [illegible], hielt er es für möglich, dass beide mit den Farbdes Krapps identisch seien.

In neuester Zeit (Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie von H. Will 1864, S. 543) erblickte Stenhouse eine Bestätigung der Ansicht von Rochleder in den Versuchen von Stokes, welche die optische Uebereinstimmung der Lösungen von Morindon und Alizarin in Aether und Natron dargethan hatten.

Durch die Güte des Dr. de Vry kam ich in den Besitz einer geringen Menge Wurzelrinde von *Morinda citrifolia*, welche er während seines Aufenthaltes auf Java von einem in seinem Garten gewachsenen Baum selbst gesammelt hatte. Ueber die Aechtheit des Materials kann somit kein Zweifel sein; nur ist zu bemerken, dass die Rinde, wie Dr. de Vry mir mittheilte, auf dem Transport zur See nass geworden war.

Die Rinde wurde mit Weingeist kochend ausgezogen, die erhaltene Lösung durch unvollständige Fällung mit Bleiessig und Behandlung des Filtrats mit Schwefelwasserstoff — das durch Abdestilliren des Alkohols erhaltene Morindin aber durch mehrmalige Wiederholung der so eben angeführten Behandlung und schliesslich durch oft wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Das so gereinigte Präparat wurde dann noch, um es von etwa beigemischtem Morindon und Fett zu befreien, so lange mit Aether ausgezogen, als dieser noch etwas aufnahm.

Das so erhaltene Morindin besass alle wesentlichen Eigenschaften, welche Anderson von ihm anführt. Ich liess ausserdem durch den Assistenten, Herrn Nashold, seine Löslichkeit ermitteln, welcher fand, dass es in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur so gut, wie unlöslich ist. Kalter Essigäther löste $^1/_{2400}$; kochend lösten: Amylalkohol $^1/_{1080}$, Methylalkohol $^1/_{417}$, Aethylalkohol $^1/_{3746}$, 80procentiger Weingeist $^1/_{156}$; nach dem Erkalten während 18 Stunden blieb im letzteren Falle $^1/_{3080}$ gelöst, Wasser $^1/_{270}$; nach dem Erkalten blieb $^1/_{8095}$ gelöst. Die wohlbekannte Erfahrung, dass selbst durch längere Zeit fortgesetzte Berührung der festen Substanz mit dem Lösungsmittel in gewöhnlicher Temperatur derselbe Sättigungsgrad, wie in einer kochend bereiteten und hinreichend lange erkalteten Lösung nicht er-

reicht wird, wiederholte sich auch hier. Alkalische Kupferlösung wird durch Morindin nicht reducirt.

Die kochend gesättigten wässerigen Lösungen hatten eine braunrothe Farbe und setzten beim Erkalten einen Theil des Gelösten im amorphen, gallertartigen Zustande und von braunrother Farbe ab, wie es Anderson schon beobachtet hat. Unter dem Mikroskop betrachtet, bestand diese Gallert aus kugeligen, den Hefenzellen ähnlichen Körpern. Anfänglich glaubte ich, in ihr einen vom Morindin verschiedenen Körper vor mir zu haben, ich fand aber durch die Analyse seine Zusammensetzung mit der des krystallisirten Antheils übereinstimmend. Durch Lösen in Weingeist und Abdampfen dieser Lösung schied er sich auch in den dem Morindin eigenthümlichen goldgelben Krystallnadeln aus.

Wenngleich die oft wiederholten Reinigungsoperationen erwarten liessen, dass mein Präparat rein sei, so erhielt ich doch bei der damit vorgenommenen Analyse keine übereinstimmenden Zahlen und fand durch fractionirte Krystallisation, dass neben dem Morindin ein an Sauerstoff reicherer, wahrscheinlich durch Oxydation desselben entstandener Körper vorhanden war, den ich indessen bei der geringen, mir zu Gebote stehenden Menge an Material nicht so zu isoliren vermochte, um über seine Natur ins Klare zu kommen oder die Zusammensetzung des Morindins mit Sicherheit festzustellen. Ich habe mich daher um weiteres Material nach Batavia gewendet und gebe vorläufig nur, was mit Sicherheit angeführt werden kann.

Die Bestimmung des Wassergehaltes erwies sich beim Morindin wegen seiner bedeutenden Hygroskopicität besonders schwierig. Ich brachte daher das über Schwefelsäure getrocknete Material, auf einem Schiffchen abgewogen, in die Verbrennungsröhre, die vollständig, wie zur Elementaranalyse vorgerichtet war, erhitzte letztere 2—3″ hinter dem Schiffchen durch einige Brenner und liess nun langsam einen erhitzten Luftstrom über die Substanz streichen. Sehr bald erschien Wasser in der Chlorcalciumröhre und dieses verschwand nach einiger Zeit, ohne bei einer etwas stärkeren *Erhitzung des* Luftstromes und Abkühlung der Kugel der

Chlorcalciumröhre mit Aether wieder zum Vorschein zu kommen.

Nun wurden alle Apparate wieder gewogen, um sicher zu sein, dass keine Zersetzung der Substanz stattgefunden hatte und dann aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres der Wassergehalt berechnet. Diese Art der Wasserbestimmung scheint mir in allen Fällen, wo sie nicht durch Flüchtigkeit der Substanz unanwendbar ist, empfehlenswerth, weil man stets die Controle über eine etwa stattgefundene Zersetzung beim Trocknen üben kann. Zugleich nimmt sie auch nur wenig Zeit in Anspruch, da sie, die Wägungen mitgerechnet, in einer Stunde wohl in den meisten Fällen zu beendigen ist*).

Auf diese Weise erhielt ich folgende Zahlen:

a)	0,2585	Subst.	= 0,014	Wasser	= 5,4	p.C.
b)	0,252	„	= 0,012	„	= 4,4	„
c)	0,2245	„	= 0,009	„	= 4,0	„
d)	0,235	„	= 0,006	„	= 2,5	„
e)	0,252	„	= 0,006	„	= 2,3	„
f)	0,300	„	= 0,007	„	= 2,3	„

Die letzten Bestimmungen waren mit einer lange Zeit über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz ausgeführt; es scheint daher, als ob das Morindin einen Theil seines Krystallwassers über Schwefelsäure abgäbe. Sicher ist, dass es solches enthält.

Ob dieses als ein Unterschied von Ruberythrinsäure anzusehen ist, lasse ich für jetzt dahin gestellt, da Rochleder nur anführt, dass seine *im Vacuum* getrocknete Substanz die gleiche Zusammensetzung, wie die bei 100° getrocknete besessen habe. Ganz positiv unterscheidet sich das Morindin aber durch seine Löslichkeit in Aether und der Entdecker der Ruberythrinsäure, dem ich eine kleine Probe meines Morindins zuschickte, hat die Güte gehabt, mir mitzutheilen, dass auch noch andere Verschiedenheiten sich zeigen. Der Morindinbaryt besitzt, wie er mir schreibt, einen Stich in's Violette, der dem ruberythrinsaurem fehlt. Die Farbe der

*) Ausführlicheres über diese Methode behalte ich mir vor, in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie zu veröffentlichen.

Lösung in Kalilauge ist eine andere und es tritt beim Kochen derselben eine Veränderung langsamer ein, als bei Ruberythrinsäure; auch kommt die Farbe des Alizarins dabei nicht zum Vorschein.

Das von mir dargestellte Morindin ist hiernach nicht identisch mit Ruberythrinsäure, kann sie auch nicht einmal als Gemengtheil enthalten, da Aether diess zu erkennen geben müsste.

Dagegen steht es der letzteren allerdings sehr nahe, insbesondere auch dadurch, dass es ein Glucosid ist. Es wird nicht blos durch trockene Erhitzung, sondern auch in weingeistiger oder wässeriger Lösung durch Salzsäure oder Schwefelsäure gespalten. Der entstehende Spaltungskörper ist unkrystallisirbar, reducirt alkalische Kupferlösung und erleidet schon bei 100° während des Trocknens eine Zersetzung unter Bräunung.

Ich habe das Morindon auf trockenem und auf nassem Wege dargestellt. Bei der Darstellung auf trockenem Wege beobachtete ich die Temperatur des Schmelzens und des Sublimirens. Bei 155°, noch lange bevor das Morindin schmolz, zeigte sich ein schwaches Sublimat; erst beim weiteren Erhitzen bis 230° hatte sich so viel angesammelt, dass es krystallinisch erschien, aber eine Schmelzung des Morindins trat erst von 245° an ein. Neben einem nicht definirbaren, nicht angenehmen Geruche, war der nach gebranntem Zucker zu bemerken. Die Menge des erhaltenen Morindons betrug 45,394 p.C. vom Gewichte des wasserfreien Morindins.

Die Umwandlung des Morindins in Morindon erfolgt auf nassem Wege am zweckmässigsten auf die Weise, dass man dasselbe mit Wasser und Weingeist zu etwa gleichen Volumen unter Zusatz von Salzsäure in einem Kolben mit stehendem Kühler mehrere Stunden, überhaupt so lange kocht, bis eine Probe mit dem zwanzigfachen Volumen Aether geschüttelt, nach einigem Stehen Nichts ausscheidet. Wenn nicht alles Morindin in der Flüssigkeit beim Beginn des Versuchs sich gelöst haben sollte, so muss noch Weingeist zugesetzt werden, da die Spaltung sonst nur unvollständig erfolgt. Obgleich

sich während des Versuches wenig Morindon abscheidet, stösst die Flüssigkeit beim Kochen sehr heftig und es kann diess auch durch eingelegte Platinspiralen nicht ganz beseitigt werden.

Beim Erkalten scheidet sich der grössere Theil des Morindons aus der dunkelgelbrothen Flüssigkeit mit lebhaft rothgelber Farbe aus. Durch Abdestilliren des Alkohols bis auf ein geringes Volumen erhält man den Rest von weniger lebhafter und weniger reiner Farbe. Die Ausbeute betrug in diesem Falle 51,238 p.C. des wasserfreien Morindins. Ob die eine oder die andere Zahl die richtigere ist, kann erst durch wiederholte Versuche entschieden werden.

Auch bei der Reinigung sowohl des auf oben angegebene Art, als des durch Sublimation erhaltenen Morindons zeigten sich Erscheinungen, welche auf ein Gemenge mehrerer Körper hinwiesen, die ich vor der Hand ausser Betracht lasse, indem ich nur die Eigenschaften des durch vielfaches Umkrystallisiren gereinigten Productes und dessen Zusammensetzung, vorbehältlich späterer genauerer Feststellung anführe.

Was Anderson von den Eigenschaften des Morindons anführt, habe ich, ebenso wie für das Morindin, im Wesentlichen zu bestätigen. Am meisten charakteristisch für dasselbe ist die Färbung durch Schwefelsäure. Wird die Lösung in einem Porcellanschälchen vorgenommen, so erscheint die Farbe zuerst indigblau, nach kurzem Stehen zeigt sich um dieses Blau ein schöner Ring von Zinnoberfarbe, die in der Nähe des Blau in Rosa und Carmoisin übergeht, nach mehreren Stunden wird die ganze Flüssigkeit purpurroth, zuletzt schmutzig gelbroth. Aber auch in diesem Stadium der Verfärbung tritt auf Zusatz eines Ueberschusses von Aetznatronlauge noch dunkelviolette Färbung ein. Das Morindon scheint also nicht zerstört, sondern nur in eine andere Verbindung mit der Schwefelsäure eingegangen zu sein. Alizarin löst sich bekanntlich mit Purpurfarbe in Schwefelsäure und diese Verschiedenheit habe ich bei öfter wiederholten Versuchen stets in unveränderter Weise beobachtet, während die Färbungen durch Aetznatron und kohlensaures Natron in verschiedenen *Versuchen für* beide Stoffe nicht gleichbleibend

ausfielen. — Eisenchlorid färbt eine alkoholische Morindonlösung schwarzgrün, eine Alizarinlösung rothbraun.

Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke färbt sich beim Erhitzen mit Morindon zuerst braunroth, endlich blassgelb und es hinterbleibt nach dem Verdunsten der Säure ein Rückstand von gelbrother bis braunrother Farbe, dessen Gewicht in einem Versuche nur 22,5 p.C. vom Gewichte des angewendeten Morindons betrug. Schon hieraus liess sich schliessen, dass er nicht aus Phthalsäure bestehen werde. Er wurde auf mehrere Uhrgläser vertheilt der Sublimation unterworfen, wodurch bei gleicher Behandlung des Alizarins, die Phthalsäure leicht und am schönsten erhalten wird*). Ich erhielt dabei zwar ein krystallinisches Sublimat, allein die Krystallgestalt desselben, sowie ein Geruch nach Ameisensäure während der Sublimation, endlich die vollständige und leichte Löslichkeit in kaltem Wasser liessen erkennen, dass es nicht Phthalsäure sei — es erwies sich in der That bei näherer Prüfung als *Oxalsäure*.

Das Morindon, was ich unter den Händen hatte, ist hiernach nicht identisch mit Alizarin, obgleich es ihm in seinen Eigenschaften ausserordentlich nahe steht. Gerade diese grosse Aehnlichkeit lässt es aber nicht unmöglich erscheinen, dass neben Morindon Alizarin auftreten kann und Stenhouse und Stokes wirklich Alizarin vor sich gehabt haben.

Die optische Prüfung, welche ich ebenfalls ausführte, stimmt damit ganz überein. Ich benutzte dazu Lösungen in absolutem (99 p.C.) Alkohol — in Aether — und in einem Gemisch von kohlensaurem und Aetznatron, in welchen je gleiche Mengen vom Alizarin und vom Morindon enthalten waren. Ein Gemisch von kohlensaurem und ätzendem Natron war ich anzuwenden genöthigt, weil in kohlensaurem Natron allein das Morindon nicht in genügender Menge resp. viel weniger als das Alizarin sich löste. Es erwies sich übrigens auch die Löslichkeit des Morindons in Alkohol und Aether auffällig geringer als die des Alizarins. — Der Apparat, wel-

*) Nebenbei mag hier bemerkt sein, dass ich bei meinen Versuchen mit Alizarin durch Gypslösung keine Oxalsäure neben Phthalsäure *nachweisen konnte*.

cher zu den Versuchen diente, war ein Spectroskop von Steinheil mit einem Flintglasprima. Das Zimmer war nicht verfinstert und das Sonnenlicht wurde durch den Spiegel eines Heliostaten in die Seh-Achse des Instrumentes geworfen. Die Fraunhofer'schen Linien waren sehr deutlich zu sehen.

1) *Alkoholische Lösung:* Morindon absorbirte Violett, Blau und Grün bis nahe zur Fraunhofer'schen Linie b′. Alizarin dagegen bis über die Linie E hinaus.

2) *Aetherische Lösung:* verhielt sich ebenso. Bei Verdünnung der Lösungen auf die Hälfte der Concentration trat eine wesentliche Aenderung in den Erscheinungen nicht ein.

3) *Natronlösungen:* Alizarin zeigt Absorptionsstreifen bei B im Roth und bei E im Grün. Bei Verdünnung werden diese schwächer. Morindon zeigt dieselben Absorptionsstreifen und soweit ich es zu bestimmen vermochte, an denselben Stellen. Beim Verdünnen verschwinden sie.

Eine alkoholische Lösung des Morindons wurde durch Barytlösung unter einer Glasglocke über gebranntem Kalke so gefällt, dass das Filtrat durch Barytwasser noch eine geringe, mit Schwefelsäure aber keine Fällung erlitt. Der tief veilchenblaue Niederschlag wurde mit Weingeist ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,148 verloren bei 100—110° an Wasser 0,004 = 2,703 p.C.
0,144 wasserfreie Substanz lieferte 0,084 kohlensauren Baryt, entsprechend 0,065 Baryumoxyd = 45,31 p.C.

Das über Schwefelsäure getrocknete aus 80procentigem Weingeist auskrystallisirte Morindon verlor beim Erhitzen bis auf 120° kein Wasser.

1) 0,140	lieferten	0,3065 CO_2	=	0,10609 C
	„	0,0415 HO	=	0,00461 H
2) 0,0739	„	0,2035 CO_2	=	0,0555 C
	„	0,021 HO	=	0,00233 H

in 100 Theilen	1.	2.
Kohlenstoff	75,780	75,101
Wasserstoff	3,293	3,157

Diese Zahlen weichen allerdings von denen Anderson's bedeutend ab. Da dieser jedoch mit zu geringen Mengen Substanz gearbeitet zu haben scheint, um eine Reinigung seines

Materials durch fractionirte Krystallisation vorzunehmen, so erklärt sich die Verschiedenheit unserer Zahlen hinreichend. Denn das rohe Morindon ist, wie ich schon oben angedeutet habe, gemischt mit wenigstens einem Stoffe von geringerem Kohlenstoffgehalt. Ich erhielt deshalb selbst auch bei einigen Analysen geringere, denen Anderson's nahekommende Zahlen für den Kohlenstoff und gebe die obigen nur mit dem Vorbehalt späterer Bestätigung durch die für das Morindin und wo möglich den Morindinzucker festgestellten Zahlen. Die obigen Zahlen führen zu einer Formel, welche eine nahe Beziehung des Morindons und Alizarins erkennen lässt, wenn die Formel des letzteren selbst geändert wird.

Bolley hat nach meiner Ansicht vollkommen Recht, wenn er darauf aufmerksam macht (Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1864, S. 543), dass die meisten Analysen des Alizarins einen grösseren Wasserstoffgehalt resp. Kohlenstoffgehalt aufweisen, als die Formel verlangt und giebt auch für das wohlgereinigte Purpurin neue, von dem früheren abweichende procentale Zahlen, C 68,01, H 3,58. Anstatt der Formeln, welche er aufstellt für Alizarin $C_{40}H_{14}O_{12}$, für Purpurin $C_{40}H_{12}O_{12}$, würde ich aber für das Alizarin der von Schunck $C_{14}H_5O_4$ den Vorzug geben, weil dadurch der Ueberschuss an Kohlenstoff in den Analysen und das dadurch veränderte Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff dem Purpurin gegenüber besser zum Ausdruck kommt. Die Formel Schunck's müsste jedoch verdoppelt werden. Alsdann wäre Alizarin $C_{28}H_{10}O_8$; Purpurin $C_{26}H_8O_8$; beide wären also homolog. Morindon aber wäre $C_{28}H_8O_6$. Die Schunck'sche Formel für Alizarin verlangt in 100 Theilen C 69,4, H 4,1. Die Formel für Purpurin C 68,4, H 3,5, was mit den Zahlen von Bolley sehr gut übereinstimmt; die Formel des Morindons endlich C 75,0, H 3,5.

XXXII.

Coniferin, ein Glucosid aus dem Cambialsafte der Nadelhölzer.

Von

Dr. W. Kubel.

Bei seinen Untersuchungen der Cambialsäfte fand Forstrath Th. Hartig in dem Cambialsafte der Nadelhölzer einen Salicin ähnlichen krystallisirenden Körper, welchen derselbe mir zur weiteren Untersuchung überliess.

Dieser Körper, zur Gruppe der Glucoside gehörend, scheint in allen Coniferen vorzukommen, bisher wurde er gewonnen aus *Abies excelsa, pectinata, Pinus Strobus, Cembra, Larix europaea*, in einigen anderen wurde sein Vorkommen durch seine charakteristische Reaction festgestellt.

Von seinem Vorkommen wurde ihm der Name *Coniferin* gegeben*).

Sehr leicht gewinnt man das Coniferin aus dem Cambialsafte genannter Coniferen. Cambialsaft nennt Hartig die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn zur Zeit der Holzbildung die Bäume gefällt und entrindet werden, das auf der Oberfläche des Holzes zurückbleibende Cambium mittelst Glasscherben abgeschabt und die abgeschabte Masse ausgepresst wird. Durch Aufkochen des auf diese Weise von Nadelhölzern erhaltenen trüben Saftes wird darin enthaltenes Eiweiss coagulirt, wodurch zugleich die im Safte suspendirten Körnchen (Zellkerne, Stärkemehl etc.) niedergeschlagen werden. Der durch Filtriren nun leicht klar zu erhaltende Saft von süssem, schwach bitterlichem Geschmack wird auf etwa $^1/_5$ seines Volumens eingedampft, worauf sich nach dem Erkalten eine grosse Menge Coniferin in zarten spiessförmigen Krystallen ausscheidet. Durch Abpressen lässt sich der anhängende sehr süss schmeckende Syrup, der einen dem Rohrzucker sehr nahe stehenden Zucker enthält, ziemlich voll-

*) Der anfangs gewählte Name „Abietin" wurde verlassen, da denselben schon ein aus dem Strassburger und Canadischen Terpentin gewonnenes Harz führt.

ständig entfernen; die gelblich gefärbten Krystalle werden wiederholt aus heissem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle, auch aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Das reine Glucosid bildet weisse, seideglänzende äusserst zarte, scharf zugespitzte Nadeln, seltener tritt es in kleinen warzenförmigen Massen auf, welche aus concentrisch gruppirten Spiesschen bestehen. Die Krystalle enthalten Krystallwasser und verwittern in trockener Luft, bei 100° C. verlieren sie das Wasser vollständig.

Das Coniferin schmilzt bei 185° C. und erstarrt glasig, bei höherer Temperatur bräunt es sich und verkohlt schliesslich unter Entwickelung von Caramelgeruch, zugleich mit einem eigenthümlichen aromatischen Beigeruch.

Zur Analyse wurde Coniferin, aus verschiedenen Nadelhölzern gewonnen, verwandt. Zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung (mittelst Kupferoxyd) wurden die Krystalle vorher bei 100° C. entwässert.

I. 0,254 Grm. Coniferin aus *Pinus Larix* gaben:
0,517 Grm. $\mathrm{CO_2}$ = 0,141 Grm. C und 0,145 $\mathrm{H_2O}$ = 0,0161 H.

II. 0,221 Grm. Coniferin aus *Pinus Strobus* gaben:
0,451 Grm. $\mathrm{CO_2}$ = 0,123 Grm. C und 0,127 $\mathrm{H_2O}$ = 0,01411 H.

III. 0,246 Grm. Coniferin aus verschiedenen Nadelhölzern gemischt gaben:
0,505 Grm. $\mathrm{CO_2}$ = 0,13772 Grm. C und 0,141 $\mathrm{H_2O}$ = 0,01566 H.

IV. 0,225 Grm. desselben Coniferin gaben:
0,462 Grm. $\mathrm{CO_2}$ = 0,126 Grm. C und 0,132 $\mathrm{H_2O}$ = 0,01466 H.

V. 0,251 Grm. desselben Coniferin gaben:
0,514 Grm. $\mathrm{CO_2}$ = 0,14018 Grm. C und 0,143 $\mathrm{H_2O}$ = 0,01588 H.

1) 0,592 Grm. des krystallisirten Coniferins verloren beim Erhitzen auf 100° C.	0,056 Grm.	$\mathrm{H_2O}$
2) 1,027 Grm. verloren	0,098 „	„
3) 0,570 Grm. „	0,054 „	„

Die Untersuchung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat.

Die der gefundenen Zusammensetzung am besten entsprechende Formel ist

$$\mathrm{C_{24}H_{32}O_{12} + 3H_2O}.$$

	Ber.	Gef.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	56,25	55,51	55,65	55,98	56,0	55,85
Wasserstoff	6,25	6,33	6,38	6,36	6,51	6,32
Krystallwasser	9,54	—	—	9,45	9,54	9,47

In kaltem Wasser ist das Coniferin wenig löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich 0,51 p.C. (wasserfrei), kochendes Wasser löst dasselbe dagegen sehr reichlich. In starkem Weingeist ist die Löslichkeit sehr gering, Aether wirkt nicht lösend.

Die wässerige Lösung hat einen schwach bitteren Geschmack und dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links, sie giebt mit essigsaurem Bleioxyd, Bleiessig, Natronlauge, Eisenchlorid weder Niederschlag noch Färbung. Beim Kochen der Lösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht sehr bald eine starke Trübung durch Ausscheidung eines harzartigen Körpers von schwach bläulicher Färbung, zugleich entwickelt sich ein höchst angenehmer Vanillegeruch. Der Niederschlag hat nach dem Trocknen eine dunklere Farbe, er löst sich in Natronlauge mit schwach gelblicher Farbe, durch Zusatz von Säuren wird er aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Beim Erhitzen entwickelt derselbe einen sehr aromatischen Geruch. Die von dem harzartigen Körper abfiltrirte Flüssigkeit dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und der darin enthaltene Zucker lässt sich leicht durch die Trommer'sche Probe nachweisen.

Ausgezeichnet ist das Coniferin durch eine sehr charakteristische Reaction. Wie Salicin concentrirte Schwefelsäure roth färbt, so wird die Schwefelsäure durch Coniferin dunkelviolett gefärbt. Auf Zusatz von wenig Wasser zu dieser Lösung entsteht ein Niederschlag, durch welchen die Flüssigkeit indigoblau gefärbt erscheint, offenbar derselbe Niederschlag, welcher sich auch beim Kochen der wässerigen Lösung des Coniferins mit verdünnten Säuren bildet; getrocknet zeigt, letzterer dieselbe Reaction mit Schwefelsäure.

Concentrirte Salzsäure löst das Coniferin in der Kälte ohne Färbung, beim Erwärmen und Verdampfen der Lösung tritt jedoch sogleich der intensiv blau gefärbte Niederschlag auf.

Durch diese Reactionen, vorzüglich durch concentrirte Schwefelsäure lässt sich das Coniferin sehr leicht in den Nadelhölzern nachweisen. Es genügt hierzu einen frischen Schnitt mit concentrirter Schwefelsäure zu befeuchten. Das junge Holz und der Bast färben sich violett.

XXXIII.

Notizen.

1) Untersuchung südamerikanischer Mineralien.

D. Forbes theilt darüber Folgendes mit (Phil. Mag. [4] **30**, No. 201, p. 139).

Kassiterit (Zinnstein). Dieses Mineral findet sich in beträchtlichen Mengen im Sande des Flusses Tipuani (Bolivia) und wird beim Goldwaschen auf den Waschapparaten gesammelt. Meist sind es schmutzig braune oder schwarze halbrunde Körner, bisweilen weingelbe, ja selbst farblose und durchsichtige Bruchstücke von Senfkorn- bis Haselnuss-Grösse. Hie und da erkennt man an ihnen eine oder mehre Krystallflächen. Im Allgemeinen ist das Mineral frei von anhängendem Muttergestein, doch findet man gelegentlich Stücke mit anhängendem Quarz. Die Begleiter desselben sind Gold, Zinn, schwarzer Turmalin, Granat, Hämatit, Chiastolith, Quarz und kleine Körner, die dem Rubin und Topas ähneln, aber noch nicht geprüft sind.

Der farblose Kassiterit ist nahezu reines Zinnoxyd, wenigstens zeigt er vor dem Löthrohr keine andere Reaction. Das spec. Gew. bei 15,5° C. ist = 6,8432 und dieses erhöht sich durch Glühen auf 6,8439, wobei 0,061 p.C. Verlust, schwach röthlich gelbe Färbung und mehr Wachsglanz eintritt.

Der braune Kassiterit, durch Schmelzen mit Soda und Schwefel analysirt, hatte die Zusammensetzung

Zinnoxyd	91,81
Eisenoxyd (manganhaltiges)	1,02
Thonerde	0,73
Kieselsäure etc.	6,48
	100,04

Der schwarze Kassiterit mit dem spec. Gew. 7,021 bei 15,5° C. giebt eine stärkere Eisen- und Manganreaction und besteht aus

Zinnoxyd	91,80
Eisen- und Manganoxyd .	2,69
Unlöslichem	5,51

Der Kassiterit von Oruro ist von schmutzig honiggelber Farbe, 6,704 spec. Gew. bei 15,5° C. und fast reines Zinnoxyd. Er findet sich in zusammengehäuften kleinen Krystallen und bildet wohl das reichste Zinnerzlager Südamerikas sowohl als Strom(Seifen)zinn, wie auch in Gängen des silurischen Gesteins.

Der Kassiterit von Carabuco am Ostufer des Titicacasees kommt in Prismen von 6,4 spec. Gew. vor und sitzt auf einem Ganggestein von Eisenoxyd, welches reich an Silber (wahrscheinlich Chlorsilber) ist. In alten Zeiten arbeiteten hier die Spanier nur auf Silber, jetzt verwerthet man die Halden auf Zinn. Die Zusammensetzung des Erzes ist nach Kroeber

Zinnoxyd	96,339
Eisen	2,177
Silber	0,015
Wolframsäure . .	0,020
Blei	0,250
Wasser	1,737

Gediegenes Zinn, welches ziemlich viel Blei enthält, kommt in dem Goldsand des Flusses Tipuani (s. oben) vor; neuerdings erhielt der Vf. von eben daher zwei Krystalle, sechsseitige Prismen ohne Endbegränzung, deren Flächen oxydirt und nicht messbar waren. Ob dieses Zinn vom Tipuani rein natürlichen Ursprungs sei, lässt der Vf. dahin gestellt; vorläufig muss es als solches gelten.

Gold von Carabaga (Peru). In den Hochlanden von Peru an der Grenze von Bolivia durchsetzen Quarzgänge die silurischen Schiefer, welche Gold enthalten. Das von dem Monte Nello aus der Carabaga Gebirgsreihe, von Quarz, Eisenkies und einem grünlichen Silicat begleitet, hatte 18,43 spec. Gew. bei 15,5° C. und die Zusammensetzung

Gold	97,46
Silber	2,54

Gold von Jungas. Im Fluss Cajones am Ostabhang der Hochanden wird Gold gewonnen, welches im Handel bekannt und weniger gesucht ist. Es hat 15,83—16,63 spec. Gew. und die Zusammensetzung

Gold	79,89
Silber	20,11

Gold und Silber aus dem Flusse Chuquiaguillo. Schon seit undenklichen Zeiten haben die Agmara Indianer in dem Bette dieses Flusses, der sich unter La Pay in den Fluss dieses Namens ergiesst, Gold gewaschen. Dasselbe weicht sehr unter einander ab. Das vom Vf. untersuchte Specimen enthielt bei 16,693 spec. Gew.

Gold	90,86
Silber	9,14

Das an derselben Localität gewonnene Silber, welches man dort für Platin gehalten, war unregelmässig mit Flecken von Schwefelsilber durchstreut. Es hatte 10,77 spec. Gew. bei 15,5° C. und bestand in zwei Proben aus

Silber	97,84	97,98
Gold	0,28	0,22
Schwefel . . .	0,75	0,79
Unlösliches . .	1,13	1,01

2) Ueber Methyl- und Aethyl-Aluminium und das Atomgewicht des Aluminiums.

Die streitige Frage über das Aequivalent des Aluminiums hält W. Odling (Phil. Mag. [4] **29**, No. 196, p. 316) durch die Dampfdichte seiner Methyl- und Aethyl-Verbindung entschieden.

Der Vf. hat durch Einwirkung von Aluminiumschnitzeln auf Zinkäthyl resp. -methyl in der von Frankland und Duppa empfohlenen Weise (s. dies. Journ. **92**, 199) die genannten Verbindungen dargestellt und beschreibt sie so: beide sind farblose Flüssigkeiten, an der Luft sich entzündend, das Aluminiumäthyl siedet bei 194° C. und erstarrt nicht bei — 18°, das Aluminmethyl siedet bei 130° und erstarrt etwas über 0° zu einer schön krystallinischen Masse. Beide explodiren in Berührung mit Wasser. Zwei Volumina Alumin-

methyldampf enthalten, bei 220° und darüber bestimmt, 27,5 Th. Aluminium und 45 Th. Methyl d. h. (27,5 = 1 At. Al gesetzt) $AlMe_3$, bei 130° dagegen nahezu 55 Th. Alumin und 90 Th. Methyl. Letzteres sieht der Vf. als anomale Dampfdichte an und setzt daher das Atomgewicht des Aluminiums auf 27,5, d. i. doppelt so gross als es bis jetzt angenommen zu werden pflegt.

Deville fand in 2 Vol. Aluminchloridgas 55 Th. Metall und 213 Th. Chlor und leitete daraus als Atom des Aluminiums 55 ab, wobei die Formel des Chlorids $AlCl_6$ wird.

Der Vf. hält aber die von Deville bestimmte Dampfdichte des Chloralumins für anomal und deshalb nicht geeignet als Grundlage zur Berechnung des Atoms. Die Zahl 55 verwirft er hauptsächlich aus dem Grunde, weil sie eine doppelt so grosse specifische Wärme voraussetzen würde, als sie für das Atom irgend eines anderen Metalls bekannt ist.

Nun haben, um diese Schwierigkeit zu umgehen, einige Chemiker das Aluminchlorid so: Al_2Cl_6 formulirt, also die Zahl 55 als Aequivalent, bestehend aus 2.27,5 (= 2 Atom) gesetzt. Diess geht aber nicht an, denn die mit dem Chlor in dem Aluminiumchlorid vereinigte Menge Metall ist die geringste, die in jeder beliebigen anderen Aluminverbindung vorkommt, also untheilbar und als Atom selbst festzuhalten.

Setzt man 27,5 als Atom(Aequivalent)gewicht des Alumins und vergleicht die Formeln einiger der wichtigsten Verbindungen desselben mit denen nach dem alten Atomgewicht 13,75, so ergiebt sich folgende Uebersicht

At. = 27,5		At. = 13,75
$AlCl_3$	das Chlorid	Al_2Cl_3
$NaAlCl_4$	Natrium-Al. Chlorid	$NaAl_2Cl_4$
Na_3AlF_6	Kryolith	$Na_3Al_2F_6$
Na_3AlO_6	Natronaluminat	$Na_3Al_2O_4$
$HAlO_4$	Diaspor	HAl_2O_6
$KAlS_4O_{16}$	Kalialaun	$KAl_2S_4O_{16}$ u. s. w.

Gegen diese Annahme des Vfs. beharrt Williamson (Phil. Mag. No. 197, p. 395) bei dem Aequivalent 55, als dem auch aus der Dampfdichte des Aluminmethyls abzuleitenden. Denn die Dampfdichte bei 220° sei die der zersetzten Verbindungen, *dagegen die bei 130°* die der normalen Al_2Me_6 =

2 Vol. Hauptsächlich führe die strenge Analogie der Thonerdesalze mit den Eisenoxydsalzen auf die dem Eisenoxyd Fe_2O_6 entsprechende Formel Al_2O_6.

---

3) Wirkung des Essigsäureanhydrids auf die Kohlehydrate und auf gewisse Pflanzenfarbstoffe.

Berthelot zeigte bekanntlich, dass die Zuckerarten und die damit verwandten Körper als polyatomische Alkohole betrachtet werden können, da sie beim Erhitzen mit einem Säurehydrat ebenso wie das Glycerin ätherartige Verbindungen liefern. Es ist dabei aber stets ein längeres Erhitzen nöthig (40—50 Stunden) und man erhält bei manchen Körpern nur Spuren dieser Aetherverbindungen.

P. Schützenberger (Compt. rend. t. **61**, p. 485) hat nun gefunden, dass z. B. bei Darstellung der Essigsäureäther aus den Zuckerarten die krystallisirbare Essigsäure mit grossem Vortheil durch Essigsäureanhydrid ersetzt werden kann. Die Aetherification geht dann schon nach einigen Minuten vor sich, sie beginnt meist bei dem Siedepunkt des Anhydrids und schreitet von selbst unter lebhaftem Kochen weiter fort. Die einzigen Producte sind Essigsäurehydrat und ein darin lösliches Essigsäurederivat, das je nach der angewendeten Substanz löslich oder unlöslich in Wasser ist. In letzterem Fall giesst man den dicken Syrup in Wasser und wäscht den entstehenden Niederschlag mit Wasser aus, im ersteren Falle aber entfärbt man die verdünnte Flüssigkeit mit reiner Thierkohle und lässt sie in der Leere über Kalk verdunsten.

So behandelt liefert *Stärke* zwei farblose, feste Verbindungen; die eine ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure; die andere, bitter schmeckend, löst sich in Wasser und Alkohol. Beide zersetzen sich sehr leicht mit Kali und liefern Dextrin und ein Acetat. Das lösliche Derivat enthält mehr Acetyl als das unlösliche.

Die *Cellulose* wird erst bei 160° angegriffen. Sie löst sich im Anhydrid zu einen dicken Syrup. Die Essigsäure-Cellulose ist fest, weiss, amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Essigsäurehydrat; sie wird durch kochendes Kali leicht zersetzt unter Regeneration von Cellulose.

Rohrzucker, Glucose, Lactose, Mannit, Dulcit geben in Wasser lösliche, bitter schmeckende Verbindungen, welche fest oder sehr zähe sind. Sie unterscheiden sich wahrscheinlich von Berthelot's flüssigen Verbindungen durch einen geringeren Gehalt an Säure.

In gleicher Weise wirkt das Essigsäureanhydrid auf einige Glucoside, wie Tannin, Salicin, Amygdalin und auf viele Farbstoffe, wie Brasilin, Hämatin, Chrysorhamnin.

Diese Essigsäureverbindungen liefern beim Erhitzen mit Ammoniak leicht stickstoffhaltige, durch Tannin fällbare Körper, ähnlich denen welche Thenard und der Verf. durch Erhitzen der Kohlehydrate mit Ammoniak auf 140° erhielten.

---

4) Ueber ein Oxydationsproduct des Erythrits.

Der Sauerstoff wirkt bei Gegenwart von Platinschwarz so energisch auf eine wässerige Lösung von Erythrit, dass die Masse erglüht und zur kohligen Substanz verbrennt. Bei Anwendung einer verdünnten Lösung ist die Wirkung schwächer und de Luynes erhielt auf solche Weise bekanntlich eine Säure, welche ähnlich der von Gorup-Besanez aus Mannit dargestellten ist (dies. Journ. **84**, 462).

E. Sell (Compt. rend. t. **61**, p. 741) hat diese Säure gleichfalls zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht. Wenn man 30 Grm. Erythrit in 250—300 Grm. Wasser löst und diese Lösung in eine Porzellanschale auf 15—20 Grm. Platinschwarz giesst, welches mit Bimssteinpulver gemischt ist und während man umrührt von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser wieder ersetzt, so beobachtet man sehr bald das Auftreten einer stark sauren Reaction. Glaubt man, dass aller Erythrit umgewandelt ist, so filtrirt man, dampft im Wasserbad bis zur Hälfte ein und setzt basisch essigsaures Blei, jedoch nicht im Ueberschuss, zu. Man erhält einen gelblich weissen Niederschlag, der nach gutem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird; man vertreibt aus dem Filtrat durch Erwärmen den Schwefelwasserstoff und versetzt abermals mit basisch essigsaurem Blei; diese Operation wiederholt man 5—6 Mal, bis das Salz ganz weiss ist; es giebt nun nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine farblose Flüssigkeit, welche aber

beim Eindampfen im Wasserbad immer brauner wird und Caramelgeruch verbreitet. Man bringt sie, wenn sie bis zur Syrupsconsistenz abgedampft ist unter die Luftpumpe, sie erstarrt alsdann zu einer krystallinischen Masse langer von einem dicken Syrup umgebener Nadeln, welche sehr rasch an der Luft zerfliessen.

Die Analyse der reinen Säure lieferte keine übereinstimmende Zahlen, das Bleisalz dagegen führte mit Sicherheit zur Formel: $C_8H_{13}O_{11}Pb_5$, oder wenn man ein basisches Salz annimmt: $2\left(\begin{matrix}C_4H_4O\\H_2Pb_2\end{matrix}\right\}O_4\Big) + PbHO$. Woraus sich für die Säure selbst die Formel ergiebt: $\begin{matrix}C_4H_4O\\H_4\end{matrix}\Big\}O_4$, während die Entstehung nach folgender Gleichung erklärt werden kann:

$$\underbrace{\begin{matrix}C_4H_6\\H_4\end{matrix}\Big\}O_4}_{\text{Erythrit}} + O_2 = H_2O + \underbrace{\Big\}\begin{matrix}C_4H_4O\\H_4\end{matrix}\Big\}O_4}_{\text{neue Säure}}.$$

Bei Einhaltung des beschriebenen Verfahrens fand der Verf. niemals Oxalsäure unter den Producten der Reaction.

Die Salze der neuen Säure sind ausser dem mit basisch essigsaurem Blei erhaltenen fast alle sehr löslich. Die Lösung der Säure giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der sich aber schon nach einigen Minuten schwärzt und einen Silberspiegel auf das Glas absetzt; Kalkwasser giebt mit der Säurelösung eine sehr schwache Trübung, die durch Zusatz eines Tropfen Essigsäure verschwindet; schwefelsaures Kupfer giebt keinen Niederschlag und mit Schwefelsäure schwärzt sich die neue Säure beim Erhitzen. Bei Oxydation des Erythrit mit Salpetersäure erhält man bekanntlich Oxalsäure; mässigt man die Einwirkung der Salpetersäure, so entsteht auch hierbei die neue Säure.

---

5) Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure mit Nordhäuser Schwefelsäure

zu gleichen Volumen ist nach Dietzenbacher (Compt. rend. t. **60**, p. 1022) eines der energischsten Oxydationsmittel. Es giebt beim Erhitzen bis zum Sieden eine reichliche Entwickelung von reinem Sauerstoff und es ist dadurch erklär-

lich, dass dieses Gemisch z. B. in wenig Augenblicken Arsenik bei gewöhnlicher Temperatur in arsenige Säure umwandelt und Kohle, Russ oder Phosphor rasch entzündet; letzterer Versuch ist nicht ohne Gefahr. In rauchender Salpetersäure allein löst sich der Phosphor in der Kälte ohne zu brennen, und auf rothen Phosphor ist die Wirkung nur sehr gering, obwohl man nach einiger Zeit in der Flüssigkeit mit saurem salpetersauren Wismuth einen Niederschlag erhält. Dagegen wird rother Phosphor von dem erwähnten Gemisch theilweise in phosphorige Säure umgewandelt und entzündet sich unter Entwickelung dichter salpetriger Dämpfe.

Auf die leicht oxydabeln Metalle wirkt jedoch ein Gemisch beider Säuren nicht. So bleibt das Zink, welches von concentrirter Salpetersäure sehr lebhaft angegriffen wird, in einem Gemisch von Salpetersäuremonohydrat mit Nordhäuser Schwefelsäure unverändert während mehreren Tagen, selbst beim Kochen der sauren Flüssigkeit. Ebenso verhält sich Eisen, Kupfer, Zinn; das Eisen wird dabei nicht passiv.

Baumwolle wird in diesem Gemisch in einigen Sekunden in Pyroxyl umgewandelt, welches unlöslich in einem Gemisch von Aether und Alkohol ist. Taucht man die Baumwolle nicht vollständig in das Gemisch, so entflammt sie und verbrennt lebhaft unter starker Entwickelung rother Dämpfe.

---

6) Ueber die Einwirkung der Monobromessigsäure auf Anilin.

Das Glykokoll wird bekanntlich nach Strecker durch salpetrige Säure in Glykolsäure umgewandelt; betrachtet man nun die Anissäure als Phenylglykokollsäure $\mathrm{C_2H_2(C_6H_5)O_3}$, so müsste das daraus entstehende Phenylglykokoll durch eine ähnliche Reaction eine Säure von der Zusammensetzung der Anissäure liefern:

$$2(\mathrm{C_8H_9O_2N}) + \mathrm{N_2O_3} = 2\,\mathrm{N} + \mathrm{H_2O} + 2(\mathrm{C_8H_8O_3}).$$

C. Michaelson und E. Lippmann machten desshalb folgende Versuche das Phenylglykokoll darzustellen (Compt. rend. t. **61**, p. 739).

Sie lösten 2 Aeq. Anilin in wasserfreiem Aether und fügten allmählich 1 Aeq. Monobromessigsäure zu, während

für Abkühlung gesorgt war. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine wenig krystallinische gelbe Masse, welche durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol kleine Prismen von bromwasserstoffsaurem Anilin, C_6H_7N,BrH lieferte.

	C	H	N	Br
Gef.	41,04	4,78	7,92 und 8,00	45,77
Ber.	41,37	4,59	8,04	45,97

Zu gleicher Zeit entsteht aber auch Phenylglykokoll, welches von dem in Wasser leicht löslichen Anilinsalz so geschieden wird, dass man das Gemenge beider Substanzen in Wasser löst, etwas abdampft, den entstehenden krystallinischen Niederschlag zwischen Papier abpresst und diese Operation mehrmals wiederholt, bis die Krystalle kein Brom mehr enthalten. Die Mutterlauge enthält noch etwas von der neuen Substanz und wird zu deren Gewinnung in der Kälte mit Silberoxyd behandelt, wodurch das Anilinsalz zersetzt wird, dann filtrirt, das Silberoxyd mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und zur Krystallisation abgedampft.

Um die Krystalle vollkommen farblos zu erhalten, muss man sie nochmals in Wasser lösen und die Lösung etwas eindampfen; sie trübt sich dann und scheidet eine kleine Menge eines gelben Oeles ab, welches durch Decantation entfernt wird. Die Analyse der Krystalle gab:

	Ber.	Gef.
C	63,76	63,57
H	6,21	5,96
N	9,50	9,27

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$ d. i. gewöhnliches Glykokoll, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Phenyl C_6H_5 ersetzt ist.

Das *Phenylglykokoll* krystallisirt in kleinen undeutlichen Krystallen; es ist ziemlich löslich in Wasser, weniger löslich in Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110°. Die wässerige Lösung röthet Lakmus und löst Metalloxyde wie Silber-, Blei- und Zinkoxyd. Verdunstet man diese Lösungen, so erhält man amorphe, besonders mit den beiden letzten *Oxyden ziemlich* schwerlösliche Verbindungen. Die Lösung

des Silbersalzes wird schon in der Kälte theilweise reducirt, beim Kochen scheidet sie einen Silberspiegel ab.

Die Einwirkung der Monobromessigsäure auf Anilin geht daher nach folgender Gleichung vor sich:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2Br\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta + 2\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\Big\} = \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} NBrH + \left\{\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

---

7) Bestandtheile der Rosskastanienrinde.

Die Rinde der Rosskastanie enthält nach Rochleder ausser den von ihm schon angegebenen krystallisirten Bestandtheilen noch eine krystallisirte Säure in sehr kleiner Menge, welche die Zusammensetzung der Aepfelsäure besitzt, in ihren Eigenschaften aber von der Aepfelsäure ganz verschieden ist.

Die Gerbsäure der Kastanienrinde verliert bei Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme unter gleichzeitiger Verdoppelung ihres Atomgewichtes Wasser und geht in eine amorphe, prächtig rothe Säure über. Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt die Gerbsäure unter Aufnahme von Sauerstoff in Phloroglucin und die sogenannte Protocatechusäure. (Anz. d. Wien. Akad.)

---

8) Aether der Wolframsäure.

Nach einer von Dr. Maly in Graz der Wiener Akademie gemachten Mittheilung entsteht eine solche Verbindung bei Einwirkung des chlorreicheren Oxychlorids $Wo_2\Theta Cl_4$ auf Alkohol. Der so erhaltene Aether hat die Zusammensetzung

$$Wo_2O_5\left\{\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta$$

für Wo = 92, und erscheint nach dem Trocknen als eine harte glasglänzende Masse, die sich weder in Wasser noch in Alkohol und Aether löst.

---

9) Darstellung und Eigenschaften der Pyrogallussäure.

Die gewöhnlichen Methoden der Darstellung der Pyrogallussäure, wie das Erhitzen in einer Retorte im Oelbade auf 210° oder Erhitzen der mit dem doppelten Gewicht Sand gemischten Säure im Kohlensäurestrom, liefern bekanntlich alle sehr wenig Ausbeute; man erhält statt der nach der Gleichung

$C_{14}H_6O_{10} = 2CO_2 + C_{12}H_6O_6$ berechneten 74,1 p.C. Pyrogallussäure höchstens 31—32 p.C.

V. de Luynes und G. Esperendieu (Compt. rend. t. **61**, p. 487) suchen den Grund dieser geringen Ausbeute darin, dass die Pyrogallussäure ebenso wie das Orcin, obwohl ohne Zersetzung bei gewisser Temperatur flüchtig, doch zersetzt wird, wenn sie zu lange dieser Temperatur ausgesetzt bleibt. Man kann diese Substanzen daher nicht gut bei gewöhnlichem Druck destilliren und die Verf. wendeten desshalb ein chemisches Mittel bei der Zersetzung an.

Sie erhitzten die Gallussäure mit Kalkwasser in verschlossener Röhre und fanden, dass die Pyrogallussäure bei 200° vollkommen mit Kalk verbunden zurückbleibt. Die weitere Reinigung der Säure ist aber dann zu schwierig. Viel bessere Resultate erhielten sie beim Erhitzen der Gallussäure mit ihrem 2—3fachen Gewicht Wasser in einer Art Papin'schen Topf aus Bronze. Wenn man die Temperatur während $^1/_2$ Stunde auf 200—210° erhält, so ist in 1—$1^1/_2$ Stunde die Spaltung vollendet. Man kocht nach dem Erkalten die kaum gefärbte Lösung der Pyrogallussäure mit Thierkohle, filtrirt und verdampft über stetem Feuer zur Krystallisation. Die krystallisirte Säure bildet eine harte, schwach bernsteingelbe, manchmal rosafarbene Masse, die in der Leere bei 2—3 Cm. Druck, sehr leicht destillirt und vollkommen farblose Krystalle giebt. Die Ausbeute ist gleich der berechneten Menge, manchmal so gar etwas grösser, in Folge eines kleinen Wassergehaltes in der Pyrogallussäure.

Die Verf. wendeten als Dichtung zwischen Deckel und Topf eine Pappschale an, durch welche die entstehende Kohlensäure entweicht, während die Wasserdämpfe nicht durchgelassen werden.

Mit Ammoniak liefert die Pyrogallussäure eine krystallisirte Verbindung, ähnlich der entsprechenden Orcinverbindung. Mit Chinin entsteht eine sehr schwierig krystallisirbare Verbindung. Chloracetyl giebt mit der Säure unter Chlorwasserstoffentwickelung ein krystallisirtes Product, welches Essigsäure und Pyrogallussäure enthält, dessen Zusammensetzung die Verf. aber noch nicht genau bestimmt haben.

XXXIV.

Ueber das Amidodiphenylimid, eine neue organische Base.

Von

C. A. Martius und **P. Griess.**

(Monatsber. d. k. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Decbr. 1865.)

Unter der grossen Anzahl von Farbstoffen, welche wir der wunderbaren Entwickelung der Anilinfarbenindustrie verdanken, befindet sich auch eine, die unter dem Namen „Anilingelb" vor ungefähr zwei Jahren durch die bekannte Firma „Simpson, Maule und Nicholson" in London, in den Handel gebracht wurde. Wir hatten erfahren, dass die Herren Simpson, Maule und Nicholson das Anilingelb durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin darstellten und dass sie dasselbe für identisch hielten mit dem Diazoamidobenzol ($C_{12}H_{11}N_3$), welches Einer von uns vor einiger Zeit ausführlich beschrieben hat.

Da wir uns zur gemeinschaftlichen Ausführung einer gewissen Versuchsreihe vereinigt hatten, zu der eine grössere Menge Diazoamidobenzol erforderlich schien, so beschlossen wir, um der gerade nicht sehr angenehmen Darstellung desselben zu entgehen, uns des käuflichen Materials zu bedienen. Wir erhielten dieses als ein braungelbes, lockeres, krystallinisches Pulver. Um uns zu überzeugen, ob dasselbe in der That mit dem Diazoamidobenzol identisch sei, untersuchten wir sein Verhalten gegen kochende Chlorwasserstoffsäure, durch welche das Diazoamidobenzol bekanntlich eine sehr charakteristische Zersetzung im Sinne nachstehender Gleichung erleidet:

$$\underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Diazoamidobenzol}} + H_2O = \underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenol}} + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + 2N.$$

Wir waren jedoch erstaunt, dabei auch nicht die allergeringste Gasentwickelung zu beobachten und ebensowenig konnten in der tiefrothgefärbten, chlorwasserstoffsauren Auflösung, Phenol *oder Anilin* aufgefunden werden. Als wir die

salzsaure Lösung dagegen mit Ammoniak übersättigten, nachdem wir sie durch Filtration von einer Spur eines unlöslichen Harzes befreit hatten, entstand eine reichliche Menge eines gelben krystallinischen Niederschlages, während sich in der Mutterlauge beträchtliche Mengen Oxalsäure nachweisen liessen.

Durch diesen Versuch wurde nicht allein die vollständige Abwesenheit von Diazoamidobenzol im Anilingelb dargethan, sondern auch der Beweis geliefert, dass dasselbe, abgesehen von der Spur harziger Substanz, nur aus dem Oxalat einer organischen Base bestand. Ueber die Natur dieser Base mussten wir vorläufig im Unklaren bleiben, da es nicht gelang, sie durch qualitative Reactionen mit irgend einem bekannten Körper zu identificiren. Da dieselbe mehrere bemerkenswerthe Eigenschaften erkennen liess, so beschlossen wir, sie einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Was zunächst die Reindarstellung der neuen Verbindung anlangt, so gelingt diese schon, wenn man die auf vorhererwähnte Weise aus dem käuflichen Material abgeschiedene Verbindung öfters aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Zweckmässiger ist es jedoch, sie vorher der Destillation zu unterwerfen, wobei sie unzersetzt als gelbrothes Oel übergeht, das schon im Retortenhalse zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Ein einmaliges Umkrystallisiren des Destillationsproductes aus Alkohol liefert sie dann in der Regel von einer, zur Analyse hinreichenden Reinheit.

Nach der Analyse kommt der neuen Base, die wir aus Gründen, welche bei einer andern Gelegenheit erläutert werden sollen *Amidodiphenylimid* nennen wollen, die Formel:

$$C_{12}H_{11}N_3$$

zu; sie ist also merkwürdiger Weise isomer mit dem Diazoamidobenzol.

Dass sie mit dem letzteren aber ausserdem nichts gemein hat, erhellt schon aus der Art ihrer Reindarstellung, und ergiebt sich vollends aus den nachstehenden Eigenschaften.

In Wasser ist das Amidodiphenylimid selbst in der Siedhitze nur sehr wenig auflöslich, reichlicher dagegen in Aether *und heissem* Alkohol. Aus der heiss gesättigten alkoholischen

Lösung krystallisirt beim Erkalten der grösste Theil wieder aus, in gelben rhombischen Nadeln oder Prismen, von beiläufig 49° 20′, deren scharfe Seitenkanten durch breitere Flächen gerade abgestumpft werden. Da die Enden der sonst ziemlich grossen Krystalle alle abgerundet waren, konnte Prof. V. von Lang, dem wir dieselben zur Messung übergeben hatten, nichts weiter über die krystallographischen Constanten mittheilen.

Das Amidodiphenylimid schmilzt bei 130° C., erstarrt wieder bei 120° C. und siedet ohne Zersetzung zu erleiden bei einer Temperatur, die höher ist als der Siedepunkt des Quecksilbers. Mit Säuren verbindet es sich zu wohl charakterisirten Salzen, die zum grössten Theil gut krystallisiren. Das Diazoamidobenzol dagegen wird fast immer in messinggelben Blättchen erhalten, die bei 91° C. schmelzen, und in höherer Temperatur explodiren. Erwärmt man dasselbe mit Säuren, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickstoff.

Dass das Amidodiphenylimid in ähnlicher Weise wie das Diazoamidobenzol durch Einwirkung von salpetriger Säure auf alkoholische Lösungen von Anilin entsteht, haben wir im Laufe unserer Untersuchungen bestätigt gefunden*). Wir haben uns ferner überzeugt, dass es in der That nur von der Temperatur abhängt, ob der eine oder der andere von diesen beiden Körpern bei dieser Reaction zu erwarten steht. Lässt man die salpetrige Säure in der Kälte auf die Anilinlösung einwirken, so wird nur Diazoamidobenzol erhalten; zur Bildung des Amidodiphenylimid's dagegen ist eine höhere Temperatur erforderlich. Unserer Erfahrung gemäss verfährt man zur Darstellung des Amidodiphenylimid's am zweckmässigsten in folgender Weise. Anilin wird in der dreifachen Menge Alkohol gelöst, und in die etwas erwärmte Lösung, ohne dabei abzukühlen, ein starker Strom salpetriger Säure geleitet, so lange, bis die Flüssigkeit eine tief rothe Farbe angenommen hat. Man versetzt dieselbe darauf mit einem grossen Ueberschuss mässig concentrirter Salzsäure, wobei die Mischung

*) Méne scheint der erste gewesen zu sein, welcher diese Bildung des Amidodiphenylimid's beobachtet hat. Compt. rend. t. 52, 311; dies. Journ. 82, 462.

sofort zu einem braunrothen, dicken Brei erstarrt. Dieser wird auf ein Filter geworfen und zur Entfernung der Mutterlauge, welche stets eine beträchtliche Menge Phenylsäure enthält, nochmals mit sehr verdünntem Alkohol gewaschen. Der Filterrückstand wird dann wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, aus den vereinigten Lösungen die Base mit Ammoniak abgeschieden und in oben angegebener Weise gereinigt.

Während wir mit den eben beschriebenen Versuchen beschäftigt waren, wurde unsere Aufmerksamkeit noch auf einen anderen gelben Farbestoff gelenkt, der durch Einwirkung von zinnsaurem Natrium auf salzsaures Anilin entsteht und dessen Bildung soviel uns bekannt ist zuerst in der Fabrik der Hrn. J. J. Müller & Co. in Basel, später auch von Hrn. H. Schiff beobachtet wurde. Die Vermuthung, dass derselbe mit dem Amidodiphenylimid identisch sei, haben wir bestätigt gefunden.

Will man sich dieser letzteren Darstellungsweise bedienen, so kann man auf folgende Weise verfahren. Eine Mischung von 3 Theilen zinnsaurem Natrium und 1 Theil Anilinnitrat wird mit 10 Theilen Wasser versetzt und auf 100° C. erwärmt. Wird nun Natronlauge nach und nach in kleinen Portionen zugefügt, so tritt eine heftige Reaction ein. Sobald Säuren einer Probe eine tiefrothe Färbung ertheilen, unterbricht man die Operation und lässt erkalten. Versetzt man darauf mit Salzsäure bis zur Lösung des ausgeschiedenen Zinnoxyds, wobei ein starker Geruch nach Phenol zu beobachten ist, so wird eine beträchtliche Menge eines rothbraunen Harzes abgeschieden. Dieses wird zur Entfernung beigemengten Phenols mit verdünnter Natronlauge digerirt, und dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht Die wässerigen Auszüge mit Ammoniak versetzt, liefern Amidodiphenylimid mit allen seinen vorhererwähnten Eigenschaften.

Zieht man nur die Darstellungsweise des Amidodiphenylimids mittelst salpetriger Säure in Betracht, so wäre es am einfachsten, wenn man annähme, dass es nach derselben Gleichung entstände wie das ihm isomere Diazoamidobenzol:

$$2\,C_6H_7N + HNO_2 = C_{12}H_{11}N_3 + 2\,H_2O.$$

Aber hiermit steht die letzterwähnte Bildungsweise desselben vermittelst zinnsauren Natriums und salpetersauren Anilin nicht in Einklang, da hierbei keine so einfache Stickstoff-Substitution möglich erscheint. Erinnert man sich übrigens, dass bei beiden Darstellungsweisen das Auftreten von Phenol beobachtet wurde, so kommt man jedenfalls der Wahrheit näher, wenn man die in beiden Fällen stattfindenden Reactionen in gleicher Weise als einen Oxydationsprocess auffasst, nachstehender Gleichung entsprechend:

$$\underbrace{3\,C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + 3\,O = \underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Amidodiphenylimid}} + \underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenol}} + H_2O.$$

Das Amidodiphenylimid ist eine einsäurige Base und zwar sind seine basischen Eigenschaften nur schwach ausgeprägt, da alle seine Salze schon in Berührung mit viel Wasser in ihre Bestandtheile zerfallen. Die schwach sauren Auflösungen dieser Salze besitzen eine schön cochenillerothe Farbe

Von den Salzen sind hauptsächlich das

Chlorid $C_{12}H_{11}N_3, HCl$
Nitrat $C_{12}H_{11}N_3, HNO_3$
Sulfat $2(C_{12}H_{11}N_3)H_2SO_4$ und
Oxalat $2(C_{12}H_{11}N_3)H_2C_2O_4$

bemerkenswerth.

In Wasser lösen sich die Salze mit Ausnahme des Nitrats schwer, Sulfat und Oxalat sind selbst in kochendem Alkohol schwierig löslich.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung des Chlorids scheidet sich das Platindoppelsalz:

$$2\,[C_{12}H_{11}N_3, HCl], PtCl_4$$

in feinen braunrothen Nadeln ab.

Setzt man zur alkoholischen Lösung des Amidodiphenylimids eine Lösung von Silbernitrat, so fallen goldgelbe starkglänzende Blättchen denen die Formel $2(C_{12}H_{11}N_3), AgHO$ zukommt und die in kochendem Alkohol schwer, in Wasser oder Aether fast gar nicht löslich sind.

Bleibt die alkoholische Lösung der Base längere Zeit in der Kälte mit *Jodäthyl in* Berührung, so entsteht eine schön

krystallisirende jodwasserstoffsaure Verbindung der einfach äthylirten Base $C_{12}H_{10}(C_2H_5)N_3$, HI. Wirken dagegen diese Körper bei 100° auf einander ein, so wird Aethyl-Anilin und ein harziges Product gebildet.

Ueber die Anwendbarkeit des Amidodiphenylimids als Farbstoff können wir nicht viel günstiges mittheilen. Fast alle schwachsauren Auflösungen derselben färben Wolle und Seide intensiv citrongelb. Aus einer Lösung der Pikrinsäureverbindung kann Wolle in einer Farbe gefärbt werden, die dem Cochenilleroth, was Schönheit und Tiefe des Tons anlangt, wenig nachsteht. Dessungeachtet haben diese Farben eine sehr untergeordnete praktische Bedeutung, weil sie flüchtig sind und in Folge dessen von den damit gefärbten Stoffen, namentlich in höherer Temperatur, nach und nach wegsublimiren.

Was die Stellung anlangt, welche das Amidodiphenylimid im chemischen Systeme einnimmt, so ist es nach Berücksichtigung seiner im Vorhergehenden erwähnten Eigenschaften von selbst verständlich, dass es nicht mit dem ihm isomeren Diazoamidobenzol in ein und dieselbe Gruppe gehört. Es zeigt dagegen in mannigfacher Beziehung grosse Uebereinstimmung mit jener Klasse von Verbindungen, deren erst-bekanntes Glied das von Mitscherlich entdeckte Azobenzol ist. In der That sind wir sogar geneigt, unsere Base geradezu als Amidoazobenzol $C_{12}H_{11}N_3 = C_{12}H_8(NH_2)N_2$ anzusprechen. Im Falle sich diese Ansicht richtig erweist, so müsste ihre Darstellung auch aus dem Nitrazobenzol, dessen Existenz von Laurent und Gerhardt*) wahrscheinlich gemacht wurde, nach folgender Gleichung gelingen:

$$\underbrace{C_{12}H_9(NO_2)N_2}_{\text{Nitrazobenzol}} + 3H_2S = \underbrace{C_{12}H_9(NH_2)N_2}_{\text{neue Base}} + 3S + 2H_2O.$$

Diese Bildungsweise wäre dann ganz in Uebereinstimmung mit der des Diamidoazobenzols (Diphenin's) aus Dinitrazobenzol:

$$\underbrace{C_{12}H_8(NO_2)_2N_2}_{\text{Binitrazobenzol}} + 6H_2S = \underbrace{C_{12}H_8(NH_2)_2N_2}_{\text{Diphenin}} + 6S + 4H_2O.$$

*) *Annal. d. Chem. u. Pharm.* 75, 73.

Wir hoffen, dass wir später in der Lage sein werden, diese Vermuthungen durch das Experiment bestätigen zu können. Dass übrigens die angedeutete Beziehung des Amidodiphenylimid's zum Diphenin nicht nur eine rein zufällige ist, möchte schon durch die grosse Aehnlichkeit der beiden Verbindungen, sowie namentlich auch durch die im Nachstehenden erwähnten Zersetzungserscheinungen genügend dargethan werden.

Wird Amidodiphenylimid mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so wird es rasch unter Entfärbung gelöst und in der Auflösung finden sich neben Chlorzinn zwei organische Basen, Anilin und das kürzlich von Hrn. Prof. A. W. Hofmann*) beschriebene Paraphenylendiamin. Um diese von einander zu trennen wird das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das chlorwasserstoffsaure Paraphenylendiamin ausgefällt, welches bekanntlich in concentrirter Salzsäure schwer löslich ist. Durch Wiederholung dieser Operation wurde das Paraphenylendiamin von jeder Spur Anilin befreit. Es wurde sowohl durch eine gut stimmende Analyse, als durch die Vergleichung seiner Eigenschaften mit der Hofmann'schen Verbindung identificirt.

Man kann diese Umsetzung durch nachstehende Gleichung versinnlichen:

$$\underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Amidodiphenyl-imid}} + 4H = \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_6H_8N_2}_{\text{Paraphe-nylendiamin}}.$$

Eine weitere Analogie beider Basen ergiebt sich aus dem gleichen Verhalten derselben beim Erhitzen mit einer Oxydationsmischung aus Braunstein und Schwefelsäure; beide liefern dabei reichliche Mengen von Chinon.

Ueber einige weitere Zersetzungsproducte des Amidodiphenylimids soll bei einer anderen Gelegenheit berichtet werden. Besonders werden wir eines blauen Farbstoffs zu gedenken haben, der sich beim Erhitzen des Amidodiphenyl-

*) Proc. of the Royal Society, Juni 18, 1863.

imids mit chlorwasserstoffsaurem oder salpetersaurem Anilin bildet. Auch das Diazoamidobenzol und Diphenin liefern unter diesen Bedingungen einen blauen Farbstoff; es bleibt jedoch zu beweisen, ob diese identisch sind.

Am Schlusse dieser Abhandlung sei noch erwähnt, dass sich aus dem Toluidin, sowohl durch Einwirkung der salpetrigen Säure wie des zinnsauren Natriums, eine dem Amidodiphenylimid homologe Verbindung darstellen lässt, welche ebenfalls in gelben Nadeln krystallisirt und mit letzterem auch in allen andern Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung zeigt.

XXXV.

Ueber Amidodinaphtylimid und Diazoamidonaphtol.

Von

C. A. Martius.

(A. d. Sitzungsber. d. Berl. Akad. Decbr. 1865.)

Mehrere Jahre vor der Entdeckung der Diazoverbindungen durch P. Griess wurde von Perkin und Church*) unter dem Namen Nitrosonaphtylin eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_8N_2O$ beschrieben. Bald nach Entdeckung des Diazoamidobenzols von Griess nahmen die genannten Chemiker ihre Angaben in Betreff dieser Verbindung theilweise zurück**), indem sie für dieselbe aus besser stimmenden Analysen die Formel $C_{20}H_{15}N_3$ entwickelten und sie für die dem Griess'schen Diazoamidobenzol (Azodiphenyldiamin) entsprechende Naphthyl-Verbindung erklärten. Auch in einer kürzlich von H. W. Perkin***) veröffentlichten Notiz über die Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungsmoment auf diesen Körper wird ihm noch diese Constitution beigelegt.

Veranlasst durch eine kürzlich von P. Griess und mir gemachte Beobachtung†), nach welcher, je nach Art der Ein-

*) Journ. of the Chem. Soc. 9, 1; dies. Journ. 68, 248.

**) Journ. of the Chem. Soc. [2] 1, 208.

***) Journ. of the Chem. Soc. [2] 4, 173.

†) Siehe vorstehende Abhandlung.

wirkung der salpetrigen Säure auf Anilin, zwei ganz verschiedene aber isomere Verbindungen gebildet werden, nahm ich das Studium der aus dem Naphtylamin durch Einwirkung der salpetrigen Säure sich bildenden Verbindungen wieder auf und gelangte dabei zu dem Resultate, dass der Körper, welchen Griess in seiner Abhandlung als Diazoamidonaphtol bezeichnet, wesentlich verschieden ist von dem Nitrosonaphtylin oder Azodinaphtyldiamin von Church und Perkin, dass es somit auch in der Naphtyl-Reihe zwei isomere Verbindungen giebt von der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}N_3$.

Es sei mir hier erlaubt, die Charakteristik dieser beiden Verbindungen in Kürze zusammenzustellen.

Die dem Griess'schen Diazoamidobenzol entsprechende Verbindung, das *Diazoamidonaphtol:* $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9N \\ C_{10}H_6N_2 \end{matrix}\right\}$ bildet sich entweder durch Einwirkung des salpetrigsauren Gases auf eine stark *abgekühlte* Lösung von Naphtylamin oder durch Fällen einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Diazonaphtol ($C_{10}H_6N_2$, HCl) mit einer Lösung von Naphtylamin oder endlich, und diess ist bei Weitem die beste Darstellungsmethode, durch Einwirkung einer schwach alkalischen Lösung von salpetrigsaurem Natrium auf krystallisirtes, neutrales chlorwasserstoffsaures Naphtylamin.

Die Bildung der Verbindung aus salpetriger Säure lässt sich durch die nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$2(C_{10}H_9N) + HNO_2 = C_{20}H_{15}N_3 + 2H_2O.$$

Das Diazoamidonaphtol scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung in gelbbraunen Blättchen ab, die schon im Wasserbad zu einem Harze schmelzen, sich in höherer Temperatur aber unter Explosion zersetzen. Beim Erwärmen, selbst mit den schwächsten Säuren, spaltet es sich sofort in Naphtylamin und Naphtylalkohol. Mit concentrirten Mineralsäuren liefert es eine violette Färbung, die jedoch nur vorübergehend ist.

Die Church-Perkin'sche Verbindung, das Nitrosonaphtylin (Azonaphtylamin, Azodinaphtyldiamin), für welches ich der Analogie mit dem aus dem Anilin sich bildenden Körper wegen den Namen *Amidodinaphtylimid* vorschlage, bildet

sich sowohl durch Einwirkung des salpetrigsauren Gases auf *warme* alkoholische Lösungen von Naphtylamin, wie auch durch Einwirkung von zinnsaurem Natrium auf Naphtylamin. In beiden Fällen verläuft die Umsetzung unter gleichzeitigem Auftreten von Naphtylalkohol und man muss desshalb die Bildung dieser Verbindung als einen einfachen Oxydationsprocess auffassen in folgender Weise:

$$3\,C_{10}H_9N + 3\,O = C_{20}H_{15}N_3 + C_{10}H_8O + 2\,H_2O.$$

Was die Eigenschaften des Amidodinaphtylimid's anlangt, so kann ich im Allgemeinen die Angaben von Church und Perkin nur bestätigen. Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften und bildet mit den meisten Säuren wohl ausgeprägte und ziemlich beständige Salze, deren Lösungen alle eine violette Farbe besitzen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt die freie Base in schönen, langen, rothgelben Nadeln, die sich beinahe ohne Zersetzung destilliren lassen. Die reine Verbindung schmilzt bei 136° zu einem rothen Oele und erstarrt wiederum bei 125° C.

Die hier aufgeführten Eigenschaften beider Verbindungen beweisen auf's Bestimmteste ihre Verschiedenheit. Dass jedoch das Amidodinaphtylimid wirklich dem von P. Griess und mir in vorstehender Abhandlung beschriebenen Amidodiphenylimid entspricht, scheint abgesehen von seiner Bildungsweise vor Allem durch seine Zersetzungsproducte bewiesen zu werden.

Das Amidodiphenylimid wird nämlich unter dem Einflusse von Zinn- und Salzsäure in Anilin und Paraphenylendiamin übergeführt

$$\underbrace{C_{12}H_{16}N_3}_{\text{Amidodiphenylimid}} + 4\,H = \underbrace{C_6H_8N_2}_{\text{Paraphenylendiamin}} + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}}.$$

Nach Perkin findet eine ganz analoge Umsetzung beim Amidodinaphtylimid statt:

$$\underbrace{C_{20}H_{15}N_3}_{\text{Amidodinaphtylimid}} + 4\,H = \underbrace{C_{10}H_{10}N_2}_{\text{Naphtylendiamin}} + \underbrace{C_{10}H_9N}_{\text{Naphtylamin}}$$

Die Base, welche Perkin als Naphtyldiamin bezeichnet, und die er $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_7)'' \\ H_3\end{matrix}\right\} N_2$ schreibt, besitzt in der That in ihrem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Paraphenylendiamin. Ohne Zweifel werden die beiden Verbindungen $C_{20}H_{15}N_3$ und $C_{10}H_{10}N_2$ durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure einen Körper von der Formel: $C_{16}H_6O_2$, das Chinon der Naphtyl-Reihe, liefern in derselben Weise wie Paraphenylendiamin und Amidodiphenylimid Chinon liefern.

XXXVI.

Ueber die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf die Salze der aromatischen Monamine.

Von

Hofmann.

(A. d. Monatsber. der Berl. Akad. Decbr. 1865.)

Ausgangspunkt folgender Versuche war eine zufällige Beobachtung. Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung über die chlorirten, bromirten und nitrirten Abkömmlinge des Anilins war eine grössere Menge von Phenylacetamid durch die Einwirkung des Acetylchlorids auf Anilin dargestellt worden. Aus dem bei dieser Reaction reichlich entstehenden Nebenproducte, dem chlorwasserstoffsauren Anilin, sollte das Anilin durch Zersetzung mit Natriumhydrat wiedergewonnen werden. Nachdem sich bei der Destillation die grössere Menge des zurückgebildeten Anilins verflüchtigt und in der Vorlage angesammelt hatte, begann ein zähflüssiges Oel überzugehen, welches in der Röhre des Kühlapparates hängen blieb und allmählich zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Sie konnte mit Leichtigkeit durch Waschen mit kaltem und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden.

So wurden schöne weisse Blättchen erhalten, schmelzbar bei 137° und bei sehr hoher, mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr erreichbarer Temperatur, ohne alle Zersetzung flüchtig. Die Krystalle sind fast unlöslich in Wasser, schwer

löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, löslich ebenfalls in Aether. Die Lösungen sind neutral.

In Säuren sind die Krystalle ebenfalls leicht löslich; aus den Lösungen wird durch Alkali die ursprüngliche Substanz unverändert wieder gefällt. Die chlorwasserstoffsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen schwerlöslichen krystallinischen Niederschlag. Die neue Substanz erwies sich somit als eine wohlcharakterisirte Base, deren Zusammensetzung durch die Verbrennung mit Kupferoxyd ohne Schwierigkeit bestimmt werden konnte. Sämmtliche analytische Ergebnisse stimmten unzweideutig mit der Formel

$$C_7H_7N,$$

als einfachsten atomistischen Ausdruck für die neue Verbindung. Allein das ganze Verhalten des neuen Körpers und zumal die Rückbildung von Anilin und Essigsäure aus demselben durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure liess keinen Zweifel, dass dieser Ausdruck verdoppelt werden müsse, die Base mithin durch die Formel

$$C_{14}H_{14}N_2$$

darzustellen sei. Dieser verdoppelte Ausdruck fand denn auch in der Analyse des bereits erwähnten Platinsalzes, sowie eines sich ölförmig ausscheidenden aber bald krystallinisch erstarrenden schönen salpetersauren Salzes Bestätigung, insofern sich ersteres nach der Formel

$$2\,[C_{14}H_{14}N_2, HCl], PtCl_4$$

letzteres nach der Formel:

$$C_{14}H_{14}N_2, HNO_3$$

zusammengesetzt erwies.

Woher stammt dieser Körper und in welcher Weise lässt sich obige Formel deuten? Durch Untersuchung des zur Darstellung des Phenylacetamids verwendeten Acetylchlorides war die Antwort auf diese Frage alsbald gegeben. Bei der Destillation desselben stieg das Thermometer, nachdem das Hauptproduct übergegangen war, allmählich von 55° auf 78°. Die zuletzt übergegangenen Theile waren reines Phosphortrichlorid. Letzteres musste sich offenbar an der Bildung der neuen Base betheiligt haben.

Ich liess also zunächst Phosphortrichlorid auf Phenylacetamid einwirken. Bildung des neuen Körpers erfolgte, aber in unbefriedigendster Menge. Ganz anders gestaltete sich der Versuch als Phenylacetamid und Anilin gleichzeitig in wechselnden Verhältnissen der Einwirkung des Chlorphosphors dargeboten wurden. Die Verbindung entstand in allen Fällen, allein die Ausbeute wechselte nach der Zusammensetzung der Mischung und schien am grössten, als 1 Th. Phosphortrichlorid, 2 Th. Anilin und 3 Th. Phenylacetamid miteinander gemischt und erhitzt wurden. Diese Gewichte entsprechen nahezu 1 Mol. Phosphortrichlorid, 3 Mol. Anilin und 3 Mol. Phenylacetamid, und die Reaction war somit nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_7N + 3\,C_8H_9NO + PCl_3 = 3\,C_{14}H_{14}N_2 + H_3PO_3 + 3\,HCl$$

verlaufen.

Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten, als statt des Anilins in diesem Versuch eine proportionale Menge des chlorwasserstoffsauren Salzes angewendet wurde.

Die Idee lag aber nahe, die Darstellung und Reinigung des Phenylacetamides zu umgehen und dasselbe während des Processes zu erzeugen. Zu dem Ende wurden 6 Mol. Anilin mit 3 Mol. Acetylchlorid versetzt und mit 1 Mol. Phosphortrichlorid gemischt. Das Resultat hätte nicht besser ausfallen können.

$$6\,C_6H_7N + 3\,C_2H_3OCl + PCl_3 = 3\,C_{14}H_{14}N_2 + H_3PO_3 + 6\,HCl.$$

Von diesem Versuch bedurfte es nur noch eines einzigen Schrittes zur wahren Darstellung der neuen Verbindung und zur Ausbildung einer allgemeinen Methode für die Erzeugung zahlloser analoger Körper. Es war offenbar auch nicht nöthig, das Acetylchlorid noch erst besonders zu bereiten. Die neue Verbindung musste sich ebenso leicht erhalten lassen durch die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Anilin und Essigsäure. Die Mischung war nur in der Weise zu machen, dass sich nach der Umwandlung der Essigsäure in Acetylchlorid noch Phosphortrichlorid vorfand, um den Rest der Arbeit zu verrichten. Es mussten also in diesem Falle 6 Mol. Anilin mit 3 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Phosphortrichlorid zusammentreten:

$$6\,C_6H_7N + 3\,C_2H_4O_2 + 2\,PCl_3 = 3\,C_{14}H_{14}N_2 + 2\,H_3PO_3 + 6\,HCl.$$

Die Reaction ist eine gewaltige und muss mit Vorsicht ausgeführt werden. Man mischt zunächst im Sinne der gegebenen Gleichung 3 Gew. Th. Anilin mit 1 Gew. Th. Essigsäure und versetzt die in kaltem Wasser stehende Mischung langsam mit 2 Gew. Th. Phosphortrichlorid, bei welchen Verhältnissen letzteres in kleinem Ueberschusse vorhanden ist. Die zähe Flüssigkeit wird alsdann ein Paar Stunden lang auf 160° erhitzt. Beim Erkalten gesteht sie zu einer harten, zerreiblichen, hellbraun gefärbten durchscheinenden Harzmasse, welche sich fast ohne Rückstand — Spuren eines phosphorhaltigen amorphen Productes bleiben in der Regel ungelöst — in siedendem Wasser auflöst. Die klarfiltrirte Lösung nach dem Erkalten mit Natronlauge versetzt, liefert einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher nur gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht. —

Die angeführten Gleichungen geben uns schon ein anschauliches Bild des Qualitativen und Quantitativen der beschriebenen Versuche, allein sie gestatten doch keinen Einblick in den eigentlichen Mechanismus der Reaction. Derselbe ist gleichwohl ein sehr einfacher. Das Phosphortrichlorid wirkt wasserbildend und wasseranziehend. Der erforderliche Sauerstoff ist in dem Phenylacetamid gegeben, allein das Molekül dieser Verbindung enthält nur noch 1 At. Wasserstoff des in ihr enthaltenen Ammoniakskelettes, die Wirkung erstreckt sich also stets noch auf ein anderes Anilin-Molekül, welches das zweite Wasserstoffatom liefert. Es entsteht auf diese Weise ein Diamin, in welchem neben zwei einwerthigen Phenylresten und einem aus den beiden ursprünglichen Ammoniakskeletten noch übrigen Wasserstoffatom die Atomgruppe C_2H_3 dreiwerthig fungirt. Es sei gestattet, dieser Gruppe bis auf weiteres den Namen *Aethenyl**) beizulegen.

---

*) Der Name *Aethenyl* für die Atomgruppe C_2H_3, welche in der neuen Base mit dem Werthe von 3 At. Wasserstoff fungirt, ist nach einem Nomenclaturprincip gebildet, zu welchem ich, bei der gränzenlosen in der organischen Chemie herrschenden Namenverwirrung, nur

Die neue Verbindung wäre alsdann Aethenyldiphenyldiamin

$$C_{14}H_{14}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2^{III}H_3)\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\} N_2$$

und ihre Bildung, in einfachster Form gefasst, beruhte auf dem Austreten eines Wassermoleküls aus 1 Mol. Phenylacetamid und 1 Mol. Anilin.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}(C_2^{III}H_3)\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\} N_2.$$

Verständigung im engeren Schülerkreise bisweilen meine Zuflucht genommen habe. Vielleicht ist es einer weiteren Ausbildung fähig?

Es liegt in der eigenthümlichen Entwickelung der modernen Chemie, dass sich mehr als je zuvor das Bedürfniss geltend macht, die organischen Verbindungen um die Kohlenwasserstoffe zu gruppiren, und es würde sich also darum handeln, ein gutes Nomenclaturprincip für die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff aufzufinden. Bereits sind der Versuche viele gemacht worden, ohne dass bis jetzt etwas wirklich annehmbares zu Tage gefördert worden wäre.

In den Namen, die ich construire, ist die von Laurent eingehaltene Methode der Namenbildung mit dem von Gerhardt vorgeschlagenen und mehr oder weniger adoptirten Principe verschmolzen.

Ein Beispiel möge die Bildung meiner Namen versinnlichen. Betrachten wir die wichtigsten aller Kohlenwasserstoffreihen, die Homologen des Grubengases. Sämmtliche Glieder dieser Reihe lasse ich in *an* endigen, indem ich als Unterscheidung der Stufenfolge die ersten Sylben der lateinischen Zahlwörter vorsetze, welche die Anzahl der in dem Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome bezeichnen; hiervon sind jedoch die drei ersten Glieder ausgenommen, für welche unterscheidende Benennungen, die den alten Namen entsprechen, mit Fug und Recht beibehalten werden können.

Durch Entfernung eines Wasserstoffatoms hört der Kohlenwasserstoff auf *gesättigt* zu sein, die zurückbleibende Atomgruppe ist *einwerthig* geworden. An die Stelle der Endung *an* tritt nunmehr die Endung *yl*. Ein zweites Wasserstoffatom tritt aus, die Atomgruppe wird *zweiwerthig* und endigt nunmehr in *en*, ein drittes Wasserstoffatom wird ausgeschieden, die Gruppe wird *dreiwerthig* und endigt in *enyl*. Mit der Entfernung eines vierten und fünften Atoms Wasserstoff steigt die Werthigkeit der rückständigen Gruppe noch mehr, sie wird *vier-* und *fünfwerthig* und erhält nunmehr die Endung *in* und *inyl* u. s. w.

Ich war begierig, diese Auffassung durch den Versuch zu prüfen.

Jodäthyl übt bei 100° keine Wirkung auf das Aethenyldiphenyldiamin aus, allein bei 150° reagiren beide Körper aufeinander. Nach 5 bis 6stündigem Erhitzen war beim Erkalten aus der Mischung ein schönes Jodid auskrystallisirt. Es wurde mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid verwandelt und als Platinsalz gefällt. Die Analyse zeigte, dass die Aethylgruppe einmal eingetreten war. Durch Behandlung des Chlorids mit Natronlauge wurde die entsprechende Base

---

So entstehen folgende Namen:

Methan	$(CH_4)^0$	Sextan	$(C_6H_{14})^0$
Aethan	$(C_2H_6)^0$	Septan	$(C_7H_{16})^0$
Propan	$(C_3H_8)^0$	Octan	$(C_8H_{18})^0$
Quartan	$(C_4H_{10})^0$	Nonan	$(C_9H_{20})^0$
Quintan	$(C_5H_{12})^0$	Decan	$(C_{10}H_{22})^0$

und ferner

Methan	$(CH_4)^0$	Aethan	$(C_2H_6)^0$	Propan	$(C_3H_8)^0$	Quartan	$(C_4H_{10})^0$
Methyl	$(CH_3)^I$	Aethyl	$(C_2H_5)^I$	Propyl	$(C_3H_7)^I$	Quartyl	$(C_4H_9)^I$
Methen	$(CH_2)^{II}$	Aethen	$(C_2H_4)^{II}$	Propen	$(C_3H_6)^{II}$	Quarten	$(C_4H_8)^{II}$
Methenyl	$(CH)^{III}$	Aethenyl	$(C_2H_3)^{III}$	Propenyl	$(C_3H_5)^{III}$	Quartenyl	$(C_4H_7)^{III}$
		Aethin	$(C_2H_2)^{IV}$	Propin	$(C_3H_4)^{IV}$	Quartin	$(C_4H_6)^{IV}$
		Aethinyl	$(C_2H)^V$	Propinyl	$(C_3H_3)^V$	Quartinyl	$(C_4H_5)^V$
				Propon	$(C_3H_2)^{VI}$	Quarton	$(C_4H_4)^{VI}$
				Proponyl	$(C_3H)^{VII}$	Quartonyl	$(C_4H_3)^{VII}$
						Quartun	$(C_4H_2)^{VIII}$
						Quartunyl	$(C_4H)^{IX}$

Es ist hier der Ort nicht, diesen Gegenstand weiter auszuführen. Die kurze Andeutung mag genügen. Eine oberflächliche Prüfung zeigt, welche Unzahl von Atomgruppen sich scharf und bündig nach diesem Systeme ausdrücken lassen.

Ich fand es ganz bequem, einige der durch vorliegende Versuche nothwendige Namen versuchsweise nach diesem Princip zu bilden.

Auch die sauerstoffhaltigen Körper lassen sich einfach nach diesem Schema benennen.

Die aus dem *Aethylalkohol* entstehende Säure ist *Aethoxylsäure* (Essigsäure) die erste dem *Aethenalkohol* entsprechende würde *Aethoxensäure* (Glykolsäure), die zweite *Aethdioxensäure* (Oxalsäure) sein. Man würde von der *Oxylsäure*, von der *Oxensäure*, von der *Dioxensäure* einer Reihe z. B. der *Quartanreihe* sprechen und jeder wüsste, dass mit diesen Ausdrücken die Buttersäure, die sogenannte Butylmilchsäure und die Bernsteinsäure gemeint sind.

abgeschieden. Sie ist ein dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser, welches in Berührung mit demselben *nicht die mindeste alkalische* Reaction annimmt. Bei erneuter Behandlung mit Jodäthyl wurde die Base zwar wiederum in ein Jodür verwandelt, allein die Untersuchung desselben ergab, dass eine Aufnahme der Aethylgruppe zum zweitenmal nicht stattgefunden hatte. Diess hätte gleichwohl im Sinne obiger Auffassung geschehen müssen. Der Versuch wurde desshalb mit Jodmethyl wiederholt, welches bekanntlich viel stärker reagirt, wie Jodäthyl. Jodmethyl wirkt in der That auf das äthylirte Product schon bei 100° ein. Als das gebildete Jodid mit Silberoxyd zerlegt wurde, entstand eine *stark alkalische* Flüssigkeit, woraus sich alsbald erschliessen liess, dass zu der in der Verbindung bereits vorhandenen Aethylgruppe nunmehr auch noch die Methylgruppe getreten war; ein Schluss, welcher auch bei der Analyse des aus dieser Flüssigkeit gefällten Platinsalzes volle Bestätigung fand.

Aus diesem Versuche erhellt die Natur des Aethenyldiphenyldiamins in befriedigender Weise. Durch die Einwirkung des Jodäthyls war dasselbe in das tertiäre Diamin Aethenyläthyldiphenyldiamin

$$\left.\begin{matrix}(C_2^{III}H_3)\\(C_2H_5)_2\\(C_6H_5)\end{matrix}\right\} N_2$$

übergegangen, welches schliesslich mit Jodmethyl die in Wasser lösliche alkalische Verbindung

$$[(C_2^{III}H_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2N_2)](CH_3)\left\{\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$$

geliefert hatte.

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Stabilität des Aethenyldiphenyldiamins. Wie bereits bemerkt, destillirt es bei sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es kaum angegriffen. Die Zersetzung erfolgt aber mit Leichtigkeit mittelst concentrirter Schwefelsäure. Schon bei gelindem Erwärmen entwickelt die Lösung des Aethenyldiphenyldiamins in Schwefelsäure Essigsäure, und beim Zusatz von Wasser zu der schwachgefärbten

Flüssigkeit erstarrt dieselbe zu einem weissen Krystallbrei von *Sulphanilsäure*.

$$\left.\begin{matrix}(C_2^{III}H_3)\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2 + 2H_2SO_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + 2(C_6H_7N,SO_3).$$

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass sich die elegante Reaction zwischen dem Phosphortrichlorid und dem essigsauren Salze des Anilins, jenachdem man entweder die Säure oder die Base oder endlich beide variirt, zur Darstellung einer fast unabsehbaren Reihe von neuen Körpern eignet, deren Zusammensetzung für jeden besonderen Fall im Voraus bestimmt ist. Ich habe nur wenig in dieser Richtung gearbeitet.

Toluidin verhält sich genau wie Anilin. Die gebildete Base ist von der Phenylbase kaum zu unterscheiden. Die Analyse des Platinsalzes führte zu der Formel

$$C_{16}H_{18}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2^{III}H_3)\\(C_7H_7)\\H\end{matrix}\right\}N_2.$$

Weniger glatt verläuft die Reaction mit *Naphthylamin*. Das Product, erhalten durch die Einwirkung von 1 Mol. Phosphortrichlorid auf 3 Mol. Acetylchlorid und 6 Mol. Anilin war eine unerquicklich zähe, kaum krystallinische Masse, die selbst nach mehrfachem Lösen und Fällen die harzige Beschaffenheit beibehielt. Die Analyse des Platinsalzes führte gleichwohl zu der Formel

$$C_{22}H_{18}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2^{III}H_3)\\(C_{10}H_7)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2.$$

Anilin, Toluidin und Naphthylamin sind primäre Monamine; es schien von Interesse auch ein secundäres Monamin in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Ich wählte zu dem Ende das *Diphenylamin*. Als eine Mischung von gleichen Molekülen Diphenylamin und Phenylacetamid der Einwirkung des Chlorphosphors ausgesetzt wurde, verlief die Reaction wie gewöhnlich; die aus der Lösung des Chlorids mit Ammoniak gefällte Masse war aber nicht zum Krystallisiren zu bringen *und musste* desshalb als Platinsalz analysirt werden. Platin-

bestimmung sowohl wie Verbrennung zeigte, dass sich in der That das erwartete *Aethenyltriphenyldiamin* gebildet hatte

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C_2^{III}H_5)\\(C_6H_5)_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2.$$

Ein ganz unerwartetes Resultat ergab dagegen die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf eine Mischung von Essigsäure und *Methylanilin*. Indem ich ausschliesslich mit einem secundären Monamin arbeitete, hatte ich gehofft, die Reaction nach der Gleichung

$$3\left[\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right] + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O + \left\{O = 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C_2^{III}H_3)\\(CH_3)_3\\(C_6H_5)_3\end{matrix}\right\}N_3$$

verlaufen zu sehen.

Diess war aber nicht der Fall; die Einwirkung war eine unregelmässige und unter den Producten fand sich ein Chlorid, dessen zugehörige Base durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt, sich mit *alkalischer Reaction* in Wasser löste, und in Form eines Platinsalzes gefällt, sich als Aethenyldiphenyldiamin erwiess, welches sich zweimal die Methylgruppe angeeignet hatte. Man hatte es hier mit einer Verbindung von der Formel

$$[(C_2^{III}H_3)(C_6H_5)_2(CH_3)N_2](CH_3)\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$$

zu thun. Offenbar war hier die Methylgruppe aus einem der Methylanilinmolekülе als Chlormethyl entwickelt worden, welche sich auf das bereits fertige Aethenyldiphenylmethyldiamin geworfen und dasselbe in das obigem Oxyde entsprechende Chlorid verwandelt hatte.

$$2[(C_6H_5)(CH_3)HN]C_2H_3OCl = H_2O + [(C_2^{III}H_3)(C_6H_5)_2(CH_3)N_2]CH_3Cl.$$

Noch mag hier einiger Versuche gedacht werden, welche mit den Abkömmlingen der Valeriansäure und der Benzoësäure ausgeführt worden sind.

Quintenyldiphenyldiamin. Zur Darstellung wurden 3 Mol. Valeriansäure mit 6 Mol. Anilin gemischt und die erkaltete Flüssigkeit langsam mit 2 Mol. Phosphortrichlorid versetzt. Ein paar Stunden lang einer Temperatur von 150° ausgesetzt, lieferte das Gemisch eine zähe Masse, welche in Wasser lös-

lich war. Natronlauge fällte eine krystallinische in Wasser fast unlösliche Base, welche aus Alkohol umkrystallisirt ward. Die Verbrennung des bei 111° C. schmelzenden Körpers, sowie die Analyse eines in rhombischen Tafeln krystallisirenden, in Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslichen Platinsalzes führte zu der Formel

$$C_{17}H_{20}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_5^{III}H_9)\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2.$$

Benzyldiphenyldiamin. Ersetzt man in der hier besprochenen Reaction die Essigsäure durch Benzoësäure, so entsteht die entsprechende Benzylverbindung. Ich habe diesen Körper durch die Einwirkung von 1 Mol. Phosphortrichlorid auf eine Mischung von 3 Mol. Phenylbenzamid und 3 Mol. chlorwasserstoffsaurem Anilin dargestellt. Die Reaction verläuft wie gewöhnlich. Die äusserst schwache Base krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung in dünnen in Wasser schwer löslichen glänzenden Blättchen, welche beim Umkrystallisiren den ganzen Säuregehalt verlieren. Die Analyse führte zu der erwarteten Formel:

$$C_{10}H_{16}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_7^{III}H_8)\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2.$$

Diese Verbindung ist schon früher von Gerhardt beobachtet worden. Er erhielt sie gelegentlich einer Arbeit über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Amide, der letzten Untersuchung, welche vor seinem Tode ihn beschäftigte. Kurze in seinem Nachlasse vorgefundene Notizen darüber sind von Hrn. Cahours*) veröffentlicht worden.

Die vorstehend betrachteten Phenyl-Verbindungen der Essigsäure- und Valeriansäuregruppe reihen sich naturgemäss an einen Körper an, welchen ich schon früher, allein auf ganz anderem Wege, erhalten und unter dem Namen *Formyldiphenyldiamin***) beschrieben habe, für den ich aber im Sinne meiner gegenwärtigen Nomenclaturanschauungen den Namen *Methenyldiphenyldiamin* ansprechen möchte. — Ich erhielt diesen

*) Ann. de Chim. et de Phys. [3] 53, 302.

**) Proceedings of the Royal Society Vol. 9, p. 229.

örper bei der Einwirkung des Chloroforms auf das Anilin; ine Beziehung zu den vorhergenannten Verbindungen erhellt us einem Blick auf die Formeln

$$\text{Methenyldiphenyldiamin } C_{13}H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix}(\overset{III}{C}H)\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2.$$

$$\text{Aethenyldiphenyldiamin } C_{14}H_{14}N_2 = \left.\begin{matrix}(\overset{III}{C_2}H_3)\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2.$$

$$\text{Quintenyldiphenyldiamin } C_{17}H_{20}N_2 = \left.\begin{matrix}(\overset{III}{C_5}H_9)\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2.$$

Es schien der Mühe nicht unwerth, die Analogie des auf o abweichendem Wege erhaltenen Methenyl-Diphenyldiamins it den in dieser Notiz beschriebenen Körpern noch durch nen besonderen Versuch festzustellen. Zu dem Ende unterarf ich *Phenylformamid**) der Einwirkung einer Mischung n Anilin und Phosphortrichlorid. Der Erfolg zeigte, dass ch auf diese Weise die Methenylverbindung noch viel leichter halten lässt als mit Hülfe des Chloroforms.

Noch muss hier schliesslich der Beziehung gedacht wern, in welcher die beschriebenen Basen mit dem von Hrn. of. Strecker**) bei der Behandlung des Acetamids mit gasrmiger Chlorwasserstoffsäure erhaltenen *Acediamin*

*) Ich habe bei dieser Gelegenheit grössere Mengen von Phenylrmamid dargestellt, welches sich leichter als auf dem bisher angendeten Wege (Destillation des oxalsauren Anilins) durch Digestion n Ameisensäure-Aether mit Ammoniak erhalten lässt. Das Phenylrmamid hat die merkwürdige bis jetzt nicht beobachtete Eigenschaft, rch starke Natronlauge aus der wässerigen Lösung als eine feste hwach krystallinische Masse gefällt zu werden. Von der Flüssigkeit trennt und durch eiliges Pressen zwischen Fliesspapier möglichst geinigt, konnte die Verbindung der Analyse unterworfen werden. Ihre sammensetzung ist

$$C_7H_6NaO = \left.\begin{matrix}CHO\\C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}N$$

In Berührung mit Wasser regenerirt sie Phenylformamid und triumhydrat.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 108, p. 321.

$$C_2H_6N_2 = \begin{matrix}(\overset{III}{C_2}H_3)\\ H_3\end{matrix}\Big\} N_2$$

stehen, welchem im Sinne der vorgeschlagenen Nomenclatur der Name *Aethenyldiamin* zukommen würde. Merkwürdig ist die geringe Stabilität dieser Verbindung, welche mit der grössten Leichtigkeit in Essigsäure und Ammoniak übergeht, dem Anilin-Derivat gegenüber, welches die analoge Zersetzung nur mit der grössten Schwierigkeit erleidet.

Ein dem Quintenyldiphenyldiamin entsprechendes *Quintenyldiamin* ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Dagegen existirt das *Methenyldiamin*, obwohl die Verbindung, welche ich im Auge habe, bis jetzt in diesem Sinne kaum aufgefasst worden sein dürfte. Es ist dieser Körper nichts anderes als das *Cyanammonium*

Methenyldiamin (Cyanammonium) $\begin{matrix}(\overset{III}{C}H)\\ H_2\\ H\end{matrix}\Big\} N_2$ Methenyldiphenyldiamin $\begin{matrix}(\overset{III}{C}H)\\ (C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\Big\} N_2$.

Die Zersetzbarkeit dieses Körpers ist allbekannt; unter den Zerlegungsproducten findet sich *Ameisensäure* und *Ammoniak*.

Es ist ferner bekannt, dass die Einwirkung des Ammoniaks auf das Chloroform (Methenyltrichlorid) Cyanammonium liefert, nach einer Reaction derjenigen vollkommen analog, welche die Bildung der analogen Phenylbase in dem entsprechenden Versuche mit Anilin bedingt.

XXXVII.

Ueber die Basicität der Weinsäure.

Von

Dr. Kuno Frisch,

Assistenten am Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Erdmann.

Von den meisten Chemikern wird die Weinsäure als eine zweibasische Säure angesehen, die zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure bildet, von denen die ersteren die Zusammensetzung $C_8H_4Me_2O_{12}$ besitzen. Dieser Annahme stehen jedoch mehrere Thatsachen entgegen, welche die zweibasische *Natur der* Weinsäure zweifelhaft machen und dieselbe als eine

vierbasische Säure erscheinen lassen, indem einige Metalloxyde im Stande sind, vier Aequivalente Wasserstoff in der Weinsäure zu vertreten.

Liebig und Dumas zeigten zuerst am Brechweinstein, dass derselbe bei 100° C. 2,1 p.C. HO, bei 200—220° aber 7,6—7,7 p.C. HO verliert. Sie schrieben das Salz nach der Radicaltheorie $SbO_3,KO,C_8H_2O_8$. Gerhardt und Laurent betrachten dasselbe als die dem Weinsäureanhydrid isomere Tartrelsäure, in welcher 1 At. Wasser durch Kali, das andere durch Antimonoxyd vertreten ist.

Berzelius nahm diese Verbindung als Doppelsalz einer neuen Säure an, welche zwei Aequivalente Wasser weniger enthielte, als die Weinsäure und gab diesem die Formel $SbO_3,C_4HO_4 + KO,C_4HO_4$; doch gelang es Berzelius nicht, diese Säure zu isoliren.

Von den weinsauren Doppelsalzen ist das von Schwarzenberg zuerst dargestellte weinsaure Wismuthoxyd-Kali von höchstem Interesse, weil dasselbe bei 100° getrocknet eine den bei 200° getrockneten Brechweinsteinen analoge Zusammensetzung besitzt. Behufs der Darstellung kochte ich frisch gefälltes Wismuthoxyd mit Weinstein so, dass ersteres in bedeutendem Ueberschusse vorhanden war. Das Filtrat stellte eine farblose Flüssigkeit dar, welche durch Mineralsäuren weiss gefällt und durch Alkohol vollständig niedergeschlagen wurde. Wasser erzeugte keine Trübung. Dampfte man diese Flüssigkeit ein, so schied sich aus der concentrirten Lauge ein krystallinisches Pulver aus, welches sich mit Wasser unter Abscheidung eines weissen, sich schwer absetzenden Pulvers zersetzte. Dieses ist der Wismuthweinstein. Versucht man aus dem von der ersten Bereitung zurückgebliebenen Wismuthoxyd durch Kochen mit Weinstein neue Quantitäten des Salzes darzustellen, so erhält man stets verschiedene Präparate, welche immer weit mehr Weinstein enthalten, als das normale Salz. Das leichte Körnigwerden des Wismuthoxyds scheint die Bildung des Salzes zu erschweren. Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte bei 100° getrocknete Salz unterwarf ich der Analyse, indem ich dasselbe in Salzsäure löste und mit Schwefelwasserstoff fällte. Das Schwefelwismuth

wurde in Salpetersäure gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und gekocht. Das Kali wurde als Chlorkalium gewogen.

1,810 Grm. des Salzes gaben 1,0685 BiO_3 = 59,03 p.C. BiO_3 und 0,332 KCl = 0,20961 KO = 11,58 p.C. KO.

a) 1,763 Grm. Substanz gaben 0,788 CO_2 = 0,2149 C = 12,19 p.C. C und 0,1055 HO = 0,01172 H = 0,66 p.C. H.

b) 1,509 Grm. des Salzes gaben 0,677 CO_2 = 0,185 C = 12,19 p.C. C und 0,083 HO = 0,00922 H = 0,61 p.C.

	Ber.	Gef. a.	Gef. b.	nach Schwarzenberg
BiO_3	59,52	59,03		58,94
KO	11,83	11,58		12,22
C	12,06	12,19	12,19	12,16
H	0,50	0,66	0,61	0,59
O	16,09			16,09
	100,00			100,00

Diese Analysen stimmen mit dem Schwarzenberg'schen und mit dem berechneten Resultate gut überein und geben für das Salz die Formel $C_8H_2BiKO_{12}$. Wie bereits oben erwähnt, zerlegt sich dieses Salz mit Wasser zu einem weissen unlöslichen Pulver, welches sich schwer absetzte. Das Filtrat reagirte sauer, enthielt Weinsäure und Kali, aber keine Spur von Wismuth. Nachdem es so lange ausgewaschen, bis es nicht mehr sauer reagirte, wurde es zwischen Papier gepresst und getrocknet. Zwischen 100° und 200° verlor es 3,92 p.C. HO.

Das bei 200° analysirte Salz ergab:

1,298 Grm. = 0,9225 BiO_3 = 71,07 p.C. BiO_3 und 0,0995 Grm. KCl = 0,06295 KO = 4,83 p.C. KO.

Dieses Salz ist demnach ein basisches Salz von der Formel:

$3(BiO_3)KO + 2C_8H_2O_8$ (bei 200° getr.)

$3(BiO_3)KO + 2C_8H_4O_{10}$ (bei 100° getr.) denn

	Ber.	Gef.
BiO_3	71,67	71,07
KO	4,85	4,83
$C_8H_2O_8$	23,47	24,10
	100,00	100,00

Um die Zusammensetzung der Brechweinsteine zu erklären, nehmen viele Chemiker an, dass das Antimonoxyd

darin als *Antimonyl* (SbO_2) + O enthalten sei und dass diese Atomgruppe sich wie das *Uranyl* (U_2O_2) verhalte, zu dessen Annahme man durch das Verhalten des Uranoxyds zu Säuren bestimmt worden ist. Dieser Hypothese zufolge war zu erwarten, dass beide Metalloxyde sich auch ähnlich in ihren Salzen, besonders in ihrem Kali-Doppelsalz, verhalten. Um dieses gegenseitige Verhalten zu ermitteln, stellte ich das weinsaure Uranoxydkali dar, indem ich Weinstein mit überschüssigem frisch gefällten Uranoxydhydrat kochte. Das Filtrat besass eine gelbbraune Farbe und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Bei langem Stehen schieden sich einzelne Schuppen und Häutchen ohne krystallinisches Gefüge ab. Die Lösung wurde durch Alkohol vollständig gefällt. Das bei 100° getrocknete Salz verlor beim weiteren Trocknen bis 200° noch 5,63 p.C. HO und war noch vollständig in Wasser löslich. Das bei 200° getrocknete Salz der Analyse unterworfen, wurde bei Luftzutritt geglüht, in verdünntem Königswasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand in Wasserstoffgas geglüht. Alsdann wurde das anhängende Chlorkalium vollständig mit Wasser ausgezogen und das gebildete Uranoxydul zur Verwandlung in Uranoxyduloxyd nochmals im schiefstehenden Tiegel geglüht. Diese langwierige Operation war nothwendig, da Kali vom Uranoxyd fest zurückgehalten wurde und ich bei meiner ersten Analyse dadurch Differenzen erhielt.

α) 2,219 Grm. gaben 0,9905 U_2O_3,UO = 1,0093 U_2O_3 = 45,48 p.C. (kalihaltig) und 0,482 KCl = 0,3036 KO = 13,68 p.C.

β) 1,9845 Grm. = 0,8545 U_2O_3,UO = 0,8703 U_2O_3 = 43,85 p.C. und 0,449 KCl = 0,283 KO = 14,26 p.C.

a) 1,351 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,7185 CO_2 = 0,1959 C = 14,5 p.C. und 0,173 HO = 0,01922 H = 1,41 p.C.

b) 0,993 Grm. = 0,531 CO_2 = 0,14481 C = 14,58 p.C. und 0,1215 HO = 0,0135 H = 1,36 p.C.

	Ber.	Gef.	
		a.	b.
U_2O_3	44,36	43,85	
KO	14,62	14,26	
C	14,90	14,5	14,58
H	1,24	1,41	1,36
O	24,84		
	99,96		

Dieses bei 200° getrocknete Salz entspricht also der Formel: $U_2O_3,KO,C_8H_4O_{10}$, das Oxyd vertritt also nur zwei Aequivalente basischen Wasserstoffs der Weinsäure, das Salz verhält sich demnach entsprechend seinen übrigen Verbindungen und anders als die Antimonoxyddoppelsalze.

Ausser den Doppelsalzen mit vier Atomen Basis spricht hauptsächlich noch eine Verbindung der Weinsäure mit vier Aequivalenten einer einsäurigen Basis für die Tetrabasicität derselben. Es ist diess das von Erdmann bereits vor dreissig Jahren (dies. Journ. 9, 271 und Ann. d. Pharmac. 21) dargestellte Bleisalz, welches 76,9—77,2 p.C. Bleioxyd enthält und dessen Formel $C_8H_4O_{10},4PbO$ lauten würde. Dieses Salz, welches Erdmann ursprünglich aus metaweinsaurem und später auch aus weinsaurem Bleioxyd darstellte, das er in Ammoniak löste und kochte, ist auf ähnliche Weise vor kurzer Zeit auch von Heintz dargestellt worden. Erdmann betrachtete dieses Salz als ein basisches Salz, da auch andere Säuren, wie Citronensäure, Essigsäure etc. sich ähnlich gegen Bleioxyd in ammoniakalischer Lösung verhalten und Bleisalze von mehr Atomen Basis als die neutralen liefern, die sich nur als basische Salze betrachten lassen. Trocknet man jedoch das Erdmann'sche Salz bei einer Temperatur zwischen 150—200°, so verliert es noch 2 Aequivalente Wasser und enthält 79—79,4 p.C. Bleioxyd.

Dieses Bleisalz auf eine Weise darzustellen, wodurch die Entstehung eines basischen Salzes vollkommen ausgeschlossen ist, ist mir gelungen, indem ich neutrales essigsaures Bleioxyd mit saurem weinsauren Kali acht bis zwölf Stunden lang kochte. Unter Entwickelung von Essigsäure setzte es sich als ein schweres krystallinisches, rein weisses Pulver nieder, welches heftiges Stossen der siedenden Flüssigkeit verur-

sachte. Das gut ausgewaschene Pulver war frei von Essigsäure und Kohlensäure, vollständig unlöslich in Wasser, verhielt sich ebenso gegen Essigsäure, weinsaures Ammoniak und andere Ammoniaksalze und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem zweibasisch weinsauren Bleioxyd. Dagegen löste es sich leicht in Kalilauge und Salpetersäure. Das Salz verlor zwischen 160—220° kein Wasser. Zwischen 150—160° getrocknet ergab die Aequivalentenbestimmung einen Gehalt von 79,2—79,4 p.C. PbO.

1,413 Grm. des Salzes gaben 1,120 PbO = 79,19 p.C.
1,845 „ „ „ „ 1,1465 „ = 79,3 „
1,792 „ „ „ „ 1,433 „ = 79,4 „

a) 0,647 Grm. des Bleisalzes mit 79,3 p.C. PbO gaben mit CuO verbrannt 0,2035 CO_2 = 0,0555 C und 0,024 HO = 0,00266 H.

b) 1,127 Grm. des Bleisalzes von 79,4 p.C. PbO = 0,348 CO_2 = 0,0949 C und 0,0395 HO = 0,00439 H.

	Ber.	a.	b.
PbO	79,65	79,3	79,40
C	8,57	8,57	8,40
H	0,35	0,41	0,39
O	11,42		
	99,99		

Diese Zusammensetzung würde genau der Formel $C_8H_2Pb_4O_{12}$ entsprechen, mithin sind 4 Aequivalente H der Weinsäure durch Pb vertreten. Dass aber in diesem Salze Weinsäure als solche vorhanden und eine andere Säure, wie einige Chemiker diess bei den in höheren Temperaturen getrockneten Brechweinsteinen annehmen, sich nicht gebildet hatte, scheint aus folgenden Reactionen hervorzugehen. Das Bleisalz verbrannt zeigte den charakteristischen Weinsäuregeruch. In Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, lieferte es nur Weinsäure. Um die Berührung mit Wasser zu vermeiden, vertheilte ich das Salz in Alkohol und leitete Schwefelwasserstoff ein. Allein auch hier bekam ich eine Säure, die die Reactionen der Weinsäure besass. Den letzten Theil, welcher mir von der Bereitung des vierbasisch weinsauren *Bleioxyds* geblieben, zerlegte ich in der Kälte

vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure, so dass eine Erwärmung möglichst vermieden wurde und Schwefelsäure nicht im Ueberschusse zugegen war. Eine Zersetzung der organischen Säure war nicht bemerkbar. Dann zog ich es mit absolutem Alkohol aus und versetzte den Auszug mit einer überschüssigen Lösung von in absolutem Alkohol gelösten Chlorcalcium. Die Flüssigkeit trübte sich sogleich, setzte aber nur sehr langsam einen weissen breiartigen Niederschlag ab, welcher auf das Filter gebracht, schwer ablief und mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen wurde, bis das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirte. Der getrocknete Rückstand stellte eine zähe, gummiartige Masse dar, welche nur sehr schwer zerrieben werden konnte. Verbrannt zeigte das Salz den Geruch nach Weinsäure. Es war in kochender Weinsäure löslich, unlöslich dagegen in Chlorammonium und salpetersaurem Ammoniak. Ebenso wie dieses zeigte auch das ursprüngliche vierbasisch weinsaure Bleioxyd, in Kalilauge gelöst, die Reactionen der Weinsäure.

Bei der Darstellung des vierbasischen Bleisalzes kochte ich anfangs die Weinsteinlösung mit der essigsauren Bleioxydlösung nur kurze Zeit, das eine Mal drei, das andere Mal vier Stunden. Es resultirten zwei Bleisalze, von denen das eine 72,55 p.C. PbO, das andere 72,87 p.C. PbO enthielt. Sie unterschieden sich von dem zweibasisch weinsauren Bleioxyd durch gänzliche Unlöslichkeit in Wasser, Essigsäure und Ammoniaksalzen. Wäre es ein Gemisch zweier Salze gewesen, also in diesem Falle aus zweibasisch und vierbasisch weinsaurem Bleioxyd bestehend, so hätte sich doch wohl das zweibasische Salz in Essigsäure und Ammoniaksalzen lösen müssen. Von dem Bleisalze mit vier Atomen Basis unterschied es sich durch mindere Schwere, welche sich durch geringeres Stossen der siedenden Flüssigkeit bemerkbar machte.

Das bei 200° getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen:

1,2385 Grm. Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,4713 CO_2 = 0,12859 C und 0,079 HO = 0,00877 H.

	Ber.	Gef.
PbO	73,12	72,87
C	10,49	10,39
H	0,65	0,70
O	15,74	
	100,00	

Diesem Salze würde demnach die Formel $C_8H_3Pb_3O_{12}$ zukommen und in ihm drei Aequivalente basischen Wasserstoffs durch Blei vertreten sein.

Es ist mir auch gelungen, ein vierbasisches Zinksalz darzustellen. Bei früher angestellten Versuchen, die Weinsäure durch Zink in alkalischer Lösung zu reduciren, kochte ich längere Zeit Weinsäure, Zink und Kalilauge. Beim nachherigen Neutralisiren der stark kaustischen Lösung mit Salpetersäure, fällte ich ein Zinksalz, welches durch nochmaliges Wiederauflösen in Kalilösung und nochmaliges vorsichtiges Neutralisiren mit Salpetersäure gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Dieses Salz war vollständig unlöslich in Wasser, Weinsäure, Salmiak und salpetersaurem Ammoniak, löste sich aber leicht in Kalilauge und Mineralsäuren. Es war vollständig frei von Kohlensäure. Das bei 100° getrocknete Salz zeigte einen Procentgehalt von 56,2—56,8 p.C. Zinkoxyd, denn

α) 0,598 Grm. des bei 100° getr. Salzes gaben mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht 0,336 ZnO = 56,2 p.C.

β) 0,470 Grm. des bei 100° getr. Salzes von einer anderen Bereitungsweise gaben wie oben behandelt 0,267 ZnO = 56,8 p.C.

a) 0,824 Grm. bei 100° getrocknet und mit CuO verbrannt gaben 0,496 CO_2 = 0,1352 C und 0,0815 HO = 0,00905 H.

b) 1,172 Grm. bei 200° getr. und mit CuO verbrannt gaben 0,709 CO_2 = 0,1933 C und 0,1305 HO = 0,0145 H.

	Ber.	a. (100°)	b. (200°)
ZnO	56,84	56,20	56,80
C	16,84	16,43	16,50
H	1,05	1,09	1,23
O	25,26		
	99,99		

Die Formel für dieses Salz ist $C_8H_2Zn_4O_{12} + HO$.

Dieses letzte *Aequivalent* Wasser scheint ziemlich hart-

näckig zurückgehalten zu werden, da das Aequivalentgewicht des Zinksalzes auch bei 200° getrocknet zwischen 56,2 bis 56,8 p.C. schwankte. Doch steht in der Reihe der weinsauren Salze dieser Fall nicht vereinzelt da, denn Versuche haben mich überzeugt, dass auch bei den zweibasisch weinsauren Salzen des Baryts und Kalks ein ähnliches Zurückhalten von 1 Aequivalent Wasser, welches ausserhalb der Formel steht, stattfindet.

Bei stundenlangem Kochen der Weinsäure mit Zink schied sich unter Entwickelung von Wasserstoff ein weisses, lockeres Pulver aus, welches in Wasser sehr schwer, leicht dagegen in Kalilauge löslich ist. Wasser löste nur Spuren. Ebenso war es auch getrocknet unlöslich in Essigsäure und Salmiak. Bei 100° getrocknet ergab es sich als zweibasisch weinsaures Zinkoxyd, denn 0,947 des Salzes gaben mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht 0,3595 ZnO = 37,9 p.C. ZnO.

Versuche, die vierbasisch weinsauren Baryt- und Kalksalze darzustellen, blieben erfolglos. Durch längeres Kochen von überschüssigem essigsauren Baryt und Kalk mit saurem weinsauren Kali erhielt ich nur zweifach weinsauren Kalk und Baryt. Das Barytsalz war sehr dicht und krystallinisch.

1,204 Grm. bei 100° getrocknet in ClH gelöst und mit SO_3 gefällt gaben 0,950 BaO,SO_3 = 0,6324 BaO = 52,53 p.C.

Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn ich Weinsäure stark mit Ammoniak übersättigte und nun erst die Lösungen des essigsauren Baryts und Chlorcalciums, ebenfalls mit Ammoniak übersättigt, im Ueberschuss zusetzte und längere Zeit kochte. Bei Anwendung von Baryt erhielt ich auf diese Weise gleich anfangs einen Niederschlag, der beim Kochen sehr dicht und krystallinisch wurde. Das Salz war in Essigsäure unlöslich, ebenso in Chlorammonium und heisser sowohl, wie kalter Weinsäurelösung. Ebenso wurde es auch von kalter Kalilauge nur sehr wenig gelöst und aus dieser Lösung durch Kochen wieder abgeschieden. Beim Verbrennen blähte es sich sehr stark auf und hinterliess den kohlensauren Baryt als lockeres weisses Pulver.

a) 2,825 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 1,910 BaO,CO_2 = 1,4834 BaO = 52,52 p.C.

b) 2,119 Grm. des Salzes bei 120° getrocknet, geglüht und wie oben mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und wieder gelinde geglüht gaben 1,427 BaO,CO_2 = 1,11335 BaO = 52,55 p.C.

Das Barytsalz verlor zwischen 120—150° kein Wasser.

Der wasserfreie weinsaure Baryt hat ein Aequivalentgewicht von 53,7 p.C. BaO. Jene oben gefundenen und genau übereinstimmenden Analysen sowohl des Salzes aus ammoniakalischer Lösung als auch aus essigsaurer, welche bei 120 und 150° getrocknet wurden, lassen das Salz mit noch einem Atom Wasser verbunden annehmen $C_8H_4Ba_2O_{12},HO$, welches vollständig ohne Zersetzung aus dem Salze nicht entfernt werden kann. Das Barytsalz zersetzt sich bereits unter Bräunung bei einer Temperatur zwischen 150—200°.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,812 Grm. Substanz 0,468 CO_2 = 15,71 p.C. und 0,153 HO = 2,093 p.C. H.

	Berechnet als: $C_8H_4Ba_2O_{12},HO$	Gef.		
BaO	52,04	52,54	52,53	52,54
C	16,32	15,71		
H	1,70	2,09		
O	29,93			
	99,99			

Eine entsprechende Zusammensetzung habe ich bei den nach beiden Methoden dargestellten Kalksalzen gefunden. Das durch stundenlanges Kochen der ammoniakalischen Lösung von Weinstein und Chlorcalcium dargestellte Salz, welchem das verdampfende Ammoniak beim Kochen immer wieder zugesetzt wurde, bildete einen dichten, krystallinischen, weissen Niederschlag, der sowohl in Wasser als in concentrirter und verdünnter Essigsäure unlöslich war. In concentrirter Kalilauge löste sich das Salz leicht auf, schied sich aber beim Kochen wieder gallertartig aus. In Salmiak und salpetersaurem Ammoniak war es vollständig unlöslich. Setzte man kalte Weinsäurelösung hinzu, so bemerkte man selbst nach längerer Zeit keine Lösung, dieselbe erfolgte aber alsbald beim Erhitzen. Beim Glühen bläht sich das Salz stark auf und hinterlässt ein zartes weisses Pulver. In höherer Temperatur als 150—160° bräunte es sich wie das Barytsalz.

1,191 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,608 CaO,CO_2 = 0,3404 CaO = 28,5 p.C.

Das wasserfreie zweibasische Salz verlangt 29,8 p.C. Es scheint also ebenso wie das Barytsalz sein letztes Aequivalent Wasser schwer zu verlieren und besteht aus $C_8H_4Ca_2O_{12}$, HO.

Der Aggregatzustand des Barytsalzes sowohl wie der des Kalksalzes ist durch das lange Sieden wahrscheinlich ein anderer geworden, denn beide weichen in ihren Löslichkeitsverhältnissen von den auf gewöhnliche Weise dargestellten Salzen bedeutend ab. In Chlorammonium und salpetersaurem Ammoniak sind die von mir dargestellten Salze gar nicht löslich, die auf kaltem Wege bereiteten leicht. Ebenso verschieden verhalten sie sich gegen Essigsäure. Der weinsaure Kalk soll in kalter Weinsäurelösung löslich sein; der durch langes Kochen erhaltene ist es erst in heisser. Der weinsaure Baryt ist in kalter Kalilauge sehr leicht löslich, der durch Kochen erhaltene sehr schwer.

Versuche, welche ich anstellte, um das Verhalten des Eisenoxyds gegen Weinsäure zu ermitteln, scheiterten an der leichten Reducirbarkeit des Eisenoxyds durch die Säure. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat mit Weinsäurelösung digerirt, welche eine Temperatur von 35° nicht überstieg, liess bereits nach zwei Stunden deutlich Oxydul nachweisen. Erwärmt man die Lösung höher, so fällt unter theilweiser Reduction zu Oxydul ein Salz nieder, welches basischer Natur sein muss, denn die überstehende eisenoxyduloxydhaltige Flüssigkeit enthielt neben wenig Eisen sehr viel freie Weinsäure, welche man durch Krystallisation trennen konnte. Das Präcipitat, wesentlich aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehend, enthielt nur ganz geringe Mengen Weinsäure und war wahrscheinlich ein Gemenge von weinsaurem Eisenoxydul und viel Eisenoxydhydrat.

Günstigere Resultate schien das weinsaure Eisenoxyd-Kali zu versprechen, ein Doppelsalz mit vier Aequivalenten Basis, also gerade wie die Brechweinsteine zusammengesetzt. Ich vermuthete, dass es diesen analog zusammengesetzt sein und bei höherer Temperatur getrocknet noch 2 Aequivalente *Wasser* verlieren würde. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat

wurde mit Weinstein und Wasser mehrere Tage bei gelinder Wärme digerirt. Verdunstet, setzte die Flüssigkeit schwarzbraune Schuppen ab, die bei 100° getrocknet, noch nicht zersetzt waren, denn das Salz löste sich in Wasser wieder zu einer klaren Flüssigkeit auf. Bei dieser Temperatur enthält es aber noch zwei Aequivalente Wasser, welche, wenn man es in höherer Temperatur, z. B. bei 150° trocknet, allerdings entweichen, zugleich tritt auch eine Reduction des Oxydsalzes ein, die Weinsäure wird theilweise zersetzt und Kohlensäure entwickelt.

Ebensowenig wie beim Kalk und Baryt ist es mir auch beim Kupfer und Quecksilber gelungen, noch zwei Aequivalente Wasserstoff in der Weinsäure durch das betreffende Metall zu ersetzen. Beim Quecksilberoxyd stösst man auf dieselben Schwierigkeiten wie beim Eisenoxyd, da das weinsaure Quecksilberoxyd sehr geneigt ist, sich zu reduciren, besonders leicht beim Kochen der entsprechenden Lösungen. Bei Anwendung kalter Lösungen bekommt man stets das zweibasische Salz. Von der Behandlung der Quecksilberoxydsalze mit Alkalien musste ich absehen; ebenso konnte ich mir keinen günstigen Erfolg durch Anwendung von Ammoniak versprechen, denn behandelt man weinsaures Quecksilberoxyd mit weinsaurem Ammoniak und Ammoniak im Ueberschuss, so tritt Ammoniak in die Verbindung und es bildet sich weinsaures Mercurammoniumoxyd.

Das weinsaure Quecksilberoxydul zersetzt sich ebenfalls in der Hitze, indem es bereits durch kochendes Wasser schwarzgrau wird und in Folge der Reduction Quecksilber ausscheidet.

Noch leichtere Zersetzbarkeit zeigt das Silbersalz.

Mehrere der dargestellten Salze mit einsäuriger Basis, namentlich das vierbasisch und dreibasisch weinsaure Bleioxyd und das vierbasisch weinsaure Zinkoxyd, beweisen, dass in der Weinsäure $C_8H_6O_{12}$ nicht bloss zwei, sondern auch drei und vier Aequivalente Wasserstoff durch Metalle vertreten werden können.

XXXVIII.

Ueber die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

Von

J. Fritzsche.

(Bullet de l'acad. imp. de St. Pétersbourg t. IX.)

Seit einer Reihe von Jahren schon habe ich mich mit den Producten der Destillation der Steinkohle beschäftigt und es mir hauptsächlich zur Aufgabe gemacht, die festen dabei auftretenden Kohlenwasserstoffe genauer zu charakterisiren, als diess bisher geschehen war. Gleich beim Beginne meiner Untersuchungen über diese Körper konnte ich nämlich nicht in's Klare kommen, für welche der in den Handbüchern aufgeführten Substanzen ich die von mir dargestellten zu halten hätte, denn die Beschreibungen passten nicht recht zu ihnen, und die Angaben über sie erschienen mir überhaupt sehr mangelhaft. Ich erkannte bald, dass meine Vorgänger keine reinen Substanzen vor sich gehabt haben konnten, denn die Trennung dieser Körper von einander und ihre Darstellung in reinem Zustande erwies sich als eine sehr schwierige Aufgabe, welche auch mir bis jetzt nur theilweise gelungen ist. Durch die Entdeckung der Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure hoffte ich ein Mittel zur Trennung dieser Körper von einander gefunden zu haben; allein diese Hoffnung hat sich nur theilweise bestätigt. Die Pikrinsäure leistet nämlich zwar einen sehr wesentlichen Dienst dadurch, dass sie die Kohlenwasserstoffe (sowohl feste als flüssige) in zwei Gruppen scheidet, in solche, welche mit ihr Verbindungen eingehen, und in solche, denen dieses Vermögen abgeht, allein zur Trennung der verschiedenen Glieder der ersten Gruppe von einander ist sie deshalb nicht ausreichend, weil ihre Verbindungen gerade mit den sich nahestehenden Kohlenwasserstoffen auf ganz gleiche Weise in Nadeln von gleicher Farbe und gleichem äusseren Ansehen krystallisiren. Ich musste daher, nachdem ich zuerst die Kohlenwasserstoffe der ersten Gruppe als krystallisirte Verbindungen mit Pikrinsäure von

denen der zweiten Gruppe, welche hauptsächlich aus den mit dem Namen Paraffin bezeichneten Körpern besteht, getrennt hatte, behufs ihrer weiteren Trennung von einander andere Wege einschlagen, und konnte erst dann, als mir die Darstellung vollkommen reiner Körper gelungen war, wieder zur Pikrinsäure greifen, welche nun ein vortreffliches Mittel giebt zur Ausmittelung der in ihrem Molekül enthaltenen Anzahl von Atomen von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die mit Pikrinsäure verbindbare Gruppe der festen Kohlenwasserstoffe ist es nun zwar, welche vorzugsweise den Gegenstand dieser Abhandlung bilden soll, allein ich muss ihr die Beschreibung eines nicht in diese Gruppe gehörigen neuen Körpers vorausschicken, weil dieser hier am geeignetsten seine Stelle findet. Es ist diess ein orangefarbener Körper, dessen ich bereits in einer am 28. April 1862 in der Pariser Akademie der Wissenschaften gelesenen Notiz über Kohlenwasserstoffe*) erwähnt habe, und welcher die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, grossen Mengen von farblosen Kohlenwasserstoffen eine schön gelbe Farbe zu ertheilen. Meine Untersuchungen über diesen Körper sind zwar noch nicht geschlossen, weil es mir bis jetzt nicht hat gelingen wollen, ihn in hinreichender Menge zu erhalten, allein da diess vielleicht noch nicht so bald zu erreichen sein möchte, so werde ich hier alle meine bisherigen Beobachtungen darüber mittheilen und ihn vorläufig wenigstens, bis sich ein besserer geben lässt, mit dem seiner oben angeführten Eigenschaft entlehnten Namen *Chrysogen* bezeichnen.

Chrysogen.

Das Chrysogen ist in der festen Substanz enthalten, welche sich aus dem sogenannten schweren Steinkohlenöle (*heavy oil* oder *dead oil* der Engländer) absondert, und welche aus einem Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe besteht, zu deren Darstellung sie das Material bildet. Die erste Menge dieses Materials hatte ich, wie ich bereits anderwärts angeführt habe**), als schmierige Masse, aus einem solchen Oele erhalten,

*) Compt. rend. t. **54**, p. 910.

) Bullet. phys. mathém. t. **16, p. 153; Mélanges phys. et chim. t. **3**, p. 206.

welches aus der grossartigen Fabrik für Steinkohlentheer-Destillationsproducte von Kurtz, Cropper & Co. in Liverpool herstammte. Bei der Bearbeitung dieser Masse, zuerst durch Pressen zwischen Fliesspapier und dann durch Behandeln mit Lösungsmitteln, erhielt ich unter andern auch einen citronengelben krystallinischen Körper, und beim Umkrystallisiren desselben aus Alkohol bildeten sich zuweilen eigenthümliche Krystallisationen, welche aus zwei dünnen, gelben, sechsseitigen Tafeln bestanden, symmetrisch verwachsen durch zwischen ihnen befindliche, fast farblose Krystalle von viel kleinerem Durchmesser, aber ziemlich gleichmässiger Ausdehnung nach den verschiedenen Richtungen. Schon damals befremdete mich diese verschiedene Färbung, so wie auch der Umstand, dass ich gewöhnlich Producte von zwar gleichförmiger Beschaffenheit, aber von mehr oder weniger intensiver gelber Färbung erhielt; die Entdeckung der Pikrinsäureverbindungen zog mich aber damals von der Verfolgung dieser Resultate ab, und als ich bald nach der Publication meiner Abhandlung über jene Verbindungen durch einen Unglücksfall den Rest meines Materials verlor, musste ich die ganze Arbeit unterbrechen.

Erst im Herbste 1858, als ich Professor Anderson in Glasgow besuchte, welcher damals schon mit seiner Arbeit über das *Anthracen**) beschäftigt war, verschaffte mir dieser mit zuvorkommender Bereitwilligkeit aus der dortigen Steinkohlentheer-Destillationsfabrik von Georg Miller & Co. eine bedeutende Menge neuen Materials. Dieses war ein pulverförmiger Körper von citronengelber Farbe, in harte Kuchen zusammengepresst und den Namen *Paranaphtalin* führend; über seine Bereitung ist mir zwar nichts bekannt, allein ich

*) Journ. of the Chem. Society Vol **15**, p. 46. In dieser Abhandlung ist von der gelbfärbenden Substanz nur in sofern die Rede, als der gelben Farbe des Rohproductes und der aus ihm erhaltenen Präparate, so wie auch der Schwierigkeit erwähnt wird, das Anthracen farblos zu erhalten. In Dumas' Abhandlung wird zwar gesagt (Ann. de Chim. et de Phys. t. **50**, p. 190), dass das Paranaphtalin immer von Spuren einer orangefarbenen Substanz begleitet sei, dass aber mit dieser nicht das Chrysogen gemeint sein kann, geht aus dem p. 188 über sie angeführten hervor.

vermuthe, dass er durch Umkrystallisiren eines dem oben erwähnten ähnlichen Rohproductes erhalten worden war. Unmittelbar nach meiner Rückkehr nach St. Petersburg nahm ich dieses ausgezeichnete Material in Arbeit und verfolgte dabei vor allen Dingen die dasselbe gelbfärbende Substanz. Durch Behandeln mit Steinkohlenöl erhielt ich grosse gelbe Blätter, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel immer dunkler gelb wurden und eine grünschillernde Farbe annahmen, während in der Lösung ein weniger gefärbtes Product zurückblieb. Dabei kam es darauf an, nicht nur den richtigen Concentrationsgrad der Lösung, sondern auch den richtigen Moment beim Abkühlen für die Filtration zu treffen, denn das am meisten gefärbte Product scheidet sich zuerst aus, und je früher man nach beginnendem Ausscheiden filtrirt, desto dunkler gefärbte Blätter erhält man gewöhnlich, aber desto kleiner ist auch ihre Menge. Diese Blätter zeigten lange Zeit kein besonderes Verhalten gegen andere Lösungsmittel, nachdem ich sie aber oftmals dieser so zu nennenden Concentrationsarbeit unterworfen hatte, erhielt ich endlich eine kleine Menge dunkel grüngelber Blätter, welche beim Behandeln mit Aether ein eigenthümliches Verhalten zeigten. Sie wurden nämlich, wie ich zuerst durch das Mikroskop erkannte, vom Aether gleichsam angefressen, und es blieb Anfangs ein orangefarbenes zusammenhängendes Gerippe zurück; bei weiterer Behandlung mit Aether zerfiel auch dieses allmählich zu einem orangefarbenen Pulver, welches auf dem Filter, auf welchem ich die Blätter durch einen dünnen Strahl von Aether aus einer durch die Wärme der Hand in Thätigkeit gesetzten Spritzflasche ausgewaschen hatte, zurückblieb. Dieses Pulver nun ist das Chrysogen; da es aber in Aether nur schwer löslich, aber keineswegs unlöslich ist, so darf es nicht zu lange damit ausgewaschen werden; löst man es nun in Steinkohlenöl auf, in welchem es in der Wärme sehr viel löslicher ist als bei der gewöhnlichen Temperatur, so erhält man es beim Abkühlen in prachtvoll orangefarbenen, goldglänzenden, höchst dünnen Blättern, welche beim Sammeln auf einem Filter sich an und auf einander legen, so dass man sie als eine zusammenhängende

blattartige Masse erhält. Davon hatte ich im Februar 1859 mit unsäglicher Mühe einige Decigramme erhalten, als bei weiterer Darstellung ein grosser Kolben mit Steinkohlenöllösung sprang, sein Inhalt sich entzündete und das Laboratorium mit dem grössten Theile meines kostbaren Materials nebst vielen anderen werthvollen Früchten langjähriger Arbeiten ein Raub der Flammen wurde. Aus den geretteten Resten wollte mir, als ich wieder zu arbeiten beginnen konnte, nun auch die Darstellung des Chrysogens nicht so wie früher gelingen; ich erhielt zwar grüngelbe Blätter von scheinbar ganz gleichem Aussehen wie die oben erwähnten, allein ich konnte ihr Zerfallen durch Aether nicht mehr bewirken. Obgleich ich nun seitdem zahllose Versuche behufs seiner Darstellung angestellt habe, so ist sie mir doch nur zuweilen, mehr zufällig und nur in so geringer Menge gelungen, dass keine hinreichende Masse zu einer vollständigen Untersuchung gewonnen werden konnte. Von dem oben beschriebenen Materiale war in Glasgow nichts mehr zu haben, und ich erhielt zwar im Jahre 1862 von dorther aus der genannten Fabrik, abermals durch die gütige Vermittelung des Professors Anderson, eine grosse Menge eines mit dem Namen „*grease*“ bezeichneten festen Destillationsproductes aus Steinkohlentheer, allein diess war ein weicher, gelblicher Körper, ganz zu der Beschreibung passend, welche Prof. Anderson in seiner Abhandlung über das Anthracen von dem *crude anthracene* giebt, und von weit geringerem Gehalte an gelber Substanz. Es war mir dabei gesagt worden, dass man diesem Körper einen Zusatz von Talg gemacht habe, um ihn zum Schmieren tauglich zu machen. und diess musste auch in der That der Fall gewesen sein, denn bei der Destillation war das Auftreten von Acroleïn nicht zu verkennen. Auf diese Umstände musste daher bei der Bearbeitung dieses Körpers Rücksicht genommen werden, und deshalb begann ich damit, die ganze Masse in den heissen Pressen einer Stearinfabrik zweimal abzupressen. Dabei erhielt ich ein flüssiges, nach dem Erkalten talgartig erstarrendes Product, welches neben Talg und Paraffin viel mit Pikrinsäure verbindbare Kohlenwasserstoffe enthielt, und als Rückstand harte Kuchen, welche kein homogenes Ansehen hatten,

sondern aus einem Gemenge von weisslicher und mehr oder weniger gelber Substanz bestanden. Diese Kuchen wurden gröblich gepulvert und 27 Pfund davon in einem ungefähr 300 Pfund fassenden Blechgefässe, welches mit einem doppelten, durchlöcherten und mit Leinwand bezogenen Boden, so wie unterhalb desselben mit einem Hahne zum Ablassen der Flüssigkeit versehen war, in Ermangelung von Steinkohlenöl mit Alkohol von 90 p.C. übergossen. Von der ablaufenden Flüssigkeit, welche Anfangs eine braune Farbe besass, allmählich aber, bei fortgesetztem Aufgiessen neuen Alkohols, immer heller von Farbe wurde, destillirte ich zuerst ungefähr zwei Dritttheile des Alkohols ab, und nach dem Abfiltriren des aus der rückständigen Flüssigkeit beim Erkalten Ausgeschiedenen auch von dieser noch so viel als möglich vom Reste des Alkohols. Bei unzähligen derartigen Destillationen wurden nun eine Menge Producte erhalten, von denen die der zweiten Destillationen keine Spur einer gelben Färbung zeigten, während die der ersten Destillationen nach einiger Zeit eine sehr schwach gelbliche Farbe annahmen, deren Intensität nur sehr allmählich zunahm; auf diese Producte werde ich später, bei der Beschreibung der Kohlenwasserstoffe, aus welchen sie bestehen, wieder zurückkommen, hier will ich nur die Gewinnung einer kleinen Menge von Chrysogen auch aus diesem Materiale beschreiben.

Nachdem die rohe Masse im Blechgefässe schon viele Male von Neuem mit Alkohol übergossen worden war, wobei sie ihr Ansehen nur wenig verändert hatte, und noch eine sehr beträchtliche Menge ungelöst geblieben war, wurde endlich beim ersten Abdestilliren der abgelaufenen Flüssigkeit, welche nur noch eine schwach bräunlichgelbe Farbe besass, ein gelbes, pulverförmiges, aus mikroskopischen, an und über einander gelegten Blättern bestehendes Product erhalten. Von diesem wurden allmählich gegen 600 Grm. gesammelt und nun auf folgende Weise mit Alkohol behandelt. Je 50 Grm. wurden mit 5 Liter starken Alkohols, einer zu ihrer Auflösung bei weitem nicht hinreichenden Menge, in einem Platinkessel einige Minuten lang stark gekocht, dann ungefähr zehn Minuten lang stehen gelassen und nun durch ein feines Battisttuch ge-

seiht; auf diesem blieb ein gelber Körper zurück, aus der farblosen Lösung aber hatten sich beim völligen Erkalten ungefähr 20 Grm. eines vollkommen farblosen Körpers abgesetzt. Der gelbe Körper wurde abermals mit einer gleichen Menge Alkohol gekocht, jetzt aber länger erkalten gelassen, bis sich alles Gelbe ausgeschieden hatte und eine Probe nur noch farbloses Product absetzte, worauf die Flüssigkeit ebenfalls durchgeseiht und der gelbe Rückstand immer wieder auf gleiche Weise mit neuen, aber immer geringeren Mengen von Alkohol behandelt wurde. In der Auflösung blieb anfangs immer viel farbloses Product zurück, und der gelbe Körper nahm eine intensivere Farbe an, allein bald blieb auch von ihm etwas in der Lösung zurück, und so war er endlich, nachdem ich die Rückstände der einzelnen Portionen schliesslich gemeinschaftlich weiter behandelt hatte, bis auf 9 Grm. einer tief gelben Substanz zusammengeschmolzen. Diese wurden in 400 Grm. Benzol gelöst und filtrirt, und als diese Lösung vor dem völligen Erkalten durch Nesseltuch geseiht wurde, blieben darauf 2,5 Grm. eines in grossen Blättern krystallisirten tiefgelben Productes zurück, während das beim völligen Erkalten sich noch ausscheidende sehr viel heller von Farbe war. Jene 2,5 Grm. wurden nun von Neuem zuerst mit grossen Mengen Alkohols gekocht, dann mit kleineren, wobei zwar immer ein tiefer gelberes Product erzielt wurde, aber auch viel gelbes in den Lösungen blieb, und als endlich mit unsäglicher Mühe ein tief goldgelber Körper erhalten worden war, liess dieser beim Behandeln mit Aether auf die obenangegebene Weise auf dem Filter eine kleine Menge Chrysogen zurück, welches durch Umkrystallisiren aus Benzol in schönen orangefarbenen Blättern erhalten wurde, aber nur 0,08 Grm. wog.

Ich habe nun zwar die Darstellung des Chrysogens noch auf mannigfach abgeändertem Wege versucht, allein stets so unbedeutende und mit dem grossen Aufwande von Zeit und Kosten so wenig im Verhältniss stehende Ausbeute erhalten, dass ich die weitere unmittelbare Verfolgung dieses Zweckes wenigstens vorläufig aufgegeben habe. Vielleicht gelingt es mir oder anderen Chemikern mit der Zeit, eine bessere Methode

ausfindig zu machen, besser aber wäre es, wenn ein intelligenter Besitzer einer Steinkohlentheer-Destillationsfabrik der Wissenschaft ein Opfer durch Ausführung von Versuchen dazu in grossem Maassstabe brächte, denn dass diese zum Ziele führen würden, dafür spricht schon das obenerwähnte, aus der Fabrik von Georg Miller & Co. in Glasgow hervorgegangene tiefgelbe Product.

Die ganze Menge von Chrysogen, welches ich zu verschiedenen Zeiten dargestellt habe, mag ungefähr 0,75 Grm. betragen haben. Alle Portionen desselben hatten zwar ein gleiches Ansehen, und erlitten beim Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln keine weitere Veränderung, allein eine weitere Garantie für seine Reinheit kann ich nicht geben. Da es, wie ich schon oben angeführt habe, mit Pikrinsäure keine Verbindung eingeht, so wird man zur Ausmittelung seiner Formel auf die Substitutionsproducte angewiesen sein, deren Studium aber vor allen Dingen Material erfordert. Einen grossen Theil des meinigen habe ich zu zwei Analysen verwendet, welche aber hinsichtlich des Wasserstoffgehaltes so verschiedene Resultate gegeben haben, dass selbst die procentische Zusammensetzung noch nicht als festgestellt betrachtet werden kann. Die erste Analyse führte ich im März 1862 aus, und da ihrer in der in den *Comptes rendus* abgedruckten Notiz erwähnt ist, will ich hier ihre Details geben.

0,216 Grm. eines als rein betrachteten Präparates gaben 0,199 Grm. Kohlenstoff und 0,012 Grm. Wasserstoff; diess entspricht 92,13 p.C. Kohlenstoff und 5,55 p.C. Wasserstoff, so dass ein Verlust von 2,32 p.C. erhalten worden war. Allein es war auf mir unerklärliche Weise ein unverbrennlicher, unorganischer Rückstand geblieben, welcher durch das Aufblähen der Substanz während der Analyse zum Theile aus dem Platinschiffchen in das Glasrohr gefallen war, und dessen Menge deshalb nicht bestimmt werden konnte. Nimmt man nun diesen Rückstand zu 2,32 p.C. oder 0,005 Grm. an, so wäre zur Analyse nur 0,211 Grm. verwendet worden, und dann wären 94,31 p.C. Kohlenstoff und 5,69 p.C. Wasserstoff erhalten worden: Zahlen welche, wie ich in jener Notiz erwähnte, nahezu die Zusammensetzung des Naphtalins ausdrücken.

Die zweite Analyse wurde im Mai 1864 ausgeführt und gab folgende Resultate. 0,201 Grm. eines mit aller möglichen Sorgfalt bereiteten Präparates gaben beim Verbrennen im Platinschiffchen (ohne unverbrennlichen Rückstand und bei vollkommen tadelfreiem Gange der Analyse) 0,700 Grm. Kohlensäure = 0,1909 Grm. oder 94,97 p.C. Kohlenstoff und 0,085 Grm. Wasser = 0,00944 Grm. oder 4,7 p.C. Wasserstoff. Hier waren also nur 0,33 p.C. Verlust erhalten worden, und man kann daher mit Sicherheit annehmen, dass das Chrysogen nur allein aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Seinem geringen Wasserstoffgehalte zufolge steht es den mit Pikrinsäure verbindbaren Kohlenwasserstoffen viel näher, als den gegen 14 p.C. Wasserstoff enthaltenden paraffinartigen Körpern, und vielleicht finden sich mit der Zeit noch andere Anknüpfungspunkte an erstere.

Das Chrysogen ist ein sehr schwer löslicher Körper; Benzol und seine Homologen sind noch seine besten Lösungsmittel, auch sie aber lösen bei der gewöhnlichen Temperatur nur sehr geringe Mengen davon auf. Bei einem zur Ausmittelung dieses Verhaltens angestellten Versuche wurden 10 Th. Chrysogen in 5000 Th. Benzol gelöst, was einiges Kochen erforderte, und aus dieser Lösung hatten sich beim Erkalten 8 Theile wieder ausgeschieden. Demzufolge bedarf ein Theil Chrysogen höchstens 500 Th. kochendes Benzol zu seiner Auflösung, und 2500 Th. davon bei der gewöhnlichen Temperatur. Von kochender, krystallisirender Essigsäure bedarf 1 Th. Chrysogen gegen 2000 Th. und beim Erkalten sondern sich auch aus dieser Lösung 80 p.C. wieder aus; demnach bedarf 1 Th. Chrysogen bei der gewöhnlichen Temperatur 10,000 Th. Essigsäure zu seiner Auflösung, also viermal mehr als von Benzol. In Aether und Alkohol ist das Chrysogen noch weniger löslich als in Essigsäure.

An den Blättern, in welchen sich das Chrysogen aus heissgesättigten Lösungen in Benzol und Essigsäure absetzt, konnte ich keine regelmässige Form erkennen, und sie bestanden, wie ihre verschiedenartig ausgezackten Ränder bewiesen, aus verwachsenen Tafeln. Aus der kochendgesättigten alkoholischen Lösung aber scheidet sich das Chrysogen zwar

in viel kleineren Blättern aus, allein diese erkannte ich entweder als gut ausgebildete rhombische Tafeln, oder als blattartig ausgebreitete Aggregate von ihnen, welche zugespitzte Kreuze mit verschieden grossen Axen bilden, ähnlich den Bildungen wie man sie beim Salmiak beobachtet. Wenn die Tafeln sehr dünn sind, haben sie eine fast rosenrothe Farbe, und diese bemerkte ich auch gewöhnlich bei der Ausscheidung des Chrysogens aus den gelbgrünen Blättern beim Behandeln mit Aether. Unter den aus Alkohol erhaltenen Tafeln beobachtete ich auch einzelne, ihrer dunkleren Farbe zufolge dickere Krystalle, an welchen zwei gegenüberliegende Flächen eine dreimal grössere Ausdehnung hatten, als die beiden übrigen, wodurch sie das Ansehen von flachen, auf der Seite liegenden Prismen mit schiefaufgesetzten Endflächen erhielten, oder als in einer Richtung sehr verkürzte rhombische Tafeln erschienen. Im reflectirten Lichte zeigen die in der Flüssigkeit schwimmenden Krystalle eine goldgrüne Farbe.

Eine ausgezeichnete Eigenschaft des Chrysogens ist das Vermögen, grossen Quantitäten von anderen, an und für sich farblosen festen Kohlenwasserstoffen eine schön gelbe Farbe zu ertheilen. Es bedarf dazu nur ausserordentlich kleiner Mengen, und wenn man z. B. 1 Th. Chrysogen mit 1000 Th. des in grossen Blättern krystallisirenden Kohlenwasserstoffes $C_{28}H_{10}$ in 5000 Th. Steinkohlenöl kochend löst, so erhält man eine intensiv gelb gefärbte Lösung, welche beim Erkalten durch Ausscheidung grünlich gelber Blätter gänzlich erstarrt; ebenso erhält man einen schön grüngelben Körper durch Zusammenschmelzen der beiden Körper in dem angegebenen Verhältnisse. Die so erhaltenen gelben Substanzen verhalten sich vollkommen so wie die gelben Körper, welche man aus den festen Destillationsproducten des Steinkohlentheers erhält, und diese verdanken daher ihre gelbe Farbe einer grösseren oder kleineren Beimengung von Chrysogen. Ich glaubte anfangs, es mit Laurent's *Chrysen* zu thun zu haben, überzeugte mich aber bald, dass diess nicht der Fall sei. Laurent bezeichnet die Farbe des Chrysens in reinem Zustande als schön gelb, ohne allen Stich ins orangefarbene oder

grünliche*), und ein solcher, von den durch Chrysogen gefärbten Kohlenwasserstoffen gänzlich verschiedener und Laurent's Chrysen wenigstens ähnlicher Körper findet sich auch in der That in den allerletzten Producten der Destillation des Steinkohlentheers.

Ausser dem obenangeführten Kohlenwasserstoffe ertheilt das Chrysogen auch noch mehreren anderen, später zu beschreibenden eine schön gelbe Farbe; dasselbe findet beim Reten und Naphtalin statt, und da ich auf diese Körper später nicht mehr zurückkomme, so will ich die Resultate meiner Versuche mit ihnen gleich hier anführen.

Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Chrysogen mit 1000 Th. Reten erhält man eine hellgelbe Masse, aus welcher durch Auflösen in Alkohol hellgelbe, dem Reten übrigens ganz ähnliche Blätter erhalten werden. Die gelbe Färbung ist hier sehr bedeutend geringer als beim Anthracen.

Löst man 1 Th. Chrysogen in 1000 Th. geschmolzenen Naphtalins auf, so erhält man eine tiefgelbe Flüssigkeit, welche sich beim Erstarren verschieden verhält, je nachdem dieses schneller oder langsamer stattfindet. Beim schnelleren Erstarren durch Ausgiessen auf eine Glasplatte, erhielt ich eine auch unter dem Mikroskope gleichförmige, gelbe Masse, während beim langsamem Erstarren ein orangefarbenes Product entstand, welches, wie ich durch das Mikroskop erkannte, seine Färbung ausgeschiedenem Chrysogen verdankte. Beim Auflösen dieser Masse in Benzol konnte ich kein krystallisirtes gelbes Product erhalten, sondern es schieden sich zuerst farblose Blätter von Naphtalin aus, und dann zwischen ihnen einzelne Chrysogenblättchen. Aus der heissen alkoholischen Lösung schied sich zwar Naphtalin von gelber Farbe aus, allein es traten dann auch Blättchen von Chrysogen auf und erst als ich einer solchen Lösung noch zweimal mehr Naphtalin zusetzte, als sie schon enthielt, entstand eine gleichmässig gelbgefärbte, grünschillernde Krystallisation, in welcher kein Chrysogen mechanisch eingemengt war. Ein Theil Chrysogen

*) Ann. de Chim. et de Phys. t. 66, p. 138.

ist also hinreichend, um 3000 Th. Naphtalin lebhaft gelb zu färben.

Was nun dieses Entstehen einer theils reingelben, theils grünlichgelben Färbung durch einen orangefarbenen Körper betrifft, so kann diess, nach dem Ausspruche meines verehrten Freundes Chevreul, dem ich im Jahre 1862 meine Präparate zeigte, nicht bloss in einer mechanischen Verdünnung seinen Grund haben, sondern muss die Folge einer chemischen Verbindung sein, welche das Chrysogen mit anderen Kohlenwasserstoffen eingeht, und welche in dem Ueberschusse der letzteren aufgelöst ist. Durch synthetische Versuche würde man wohl über diese Ansicht in's Klare kommen, zu diesen aber fehlt es mir jetzt an Material und so muss ich mich mit der Anführung der Meinung des berühmten Kenners der Farben begnügen. Das Verhalten des Chrysogens zum Naphtalin scheint übrigens mit dieser Ansicht nicht im Einklange zu stehen.

Den Schmelzpunkt des Chrysogens habe ich mit Sicherheit noch nicht ausmitteln können, einer annähernden Bestimmung zufolge scheint er aber zwischen 280 und 290° C. zu liegen. Bei dieser Temperatur schwärzt es sich bereits, während ein Theil davon sich verflüchtigt, und wenn man es noch weiter erhitzt, zersetzt es sich theilweise und lässt einen kohligen Rückstand. Ein Theil des sich dabei verflüchtigenden hat eine gelbgrüne Farbe und besitzt nicht mehr alle Eigenschaften des Chrysogens, sondern vielmehr die eines durch dasselbe gefärbten anderen Kohlenwasserstoffes. Erhitzt man das Chrysogen in einem Glasrohre vorsichtig in einem Luftbade, während man einen Luftstrom darüberleitet, so kann man es wenigstens grossentheils unverändert sublimiren, und so erhalten bildet es ein lockeres Haufwerk höchst feiner, unregelmässiger Blättchen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chrysogen scheinbar ohne Veränderung mit grasgrüner Farbe auf, und beim langsamen Anziehen von Wasser scheiden sich aus dieser Lösung sehr feine Flocken aus, welche unter dem Mikroskope eine rothe Farbe zeigen; sammelt man diese auf einem Filter und löst sie nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen

in kochendem Benzol, so scheidet sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten unverändertes Chrysogen wieder aus, während auf dem Filter ein schwarzer, unlöslicher Rückstand bleibt, über dessen Natur ich nichts weiteres anzugeben vermag.

Von höchst concentrirter Salpetersäure wird das Chrysogen energisch angegriffen. Auf einer Glasplatte damit zusammengebracht, verwandelt es sich sehr schnell in eine ölartige Flüssigkeit, diese aber erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, und auch in der sie umgebenden Säure bilden sich nadelförmige Krystalle. Wenn man Chrysogen mit etwas krystallisirender Essigsäure übergiesst, und nun einen Tropfen höchst concentrirter Salpetersäure zusetzt, so löst sich alles zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, welche beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand lässt. Die Anwendung der Essigsäure hat mir beim Nitriren der Kohlenwasserstoffe sehr wesentliche Dienste geleistet, auf welche ich in der Folge ausführlicher zurückkommen werde.

Es bleibt mir nun noch eine merkwürdige Eigenschaft des Chrysogens zu erwähnen übrig, welche darin besteht, dass seine Lösungen durch das directe Sonnenlicht rasch gebleicht werden. Am auffallendsten kann man diess beobachten, wenn man durch Chrysogen gelbgefärbte Präparate von der Bearbeitung des rohen Paranaphtalins in Steinkohlenöl heiss auflöst, und diese heisse Lösung an die Sonne stellt. Je nach der Intensität des Lichtes und der Menge der Flüssigkeit verschwindet dann die gelbe Farbe der letzteren mehr oder weniger schnell, aber so vollkommen, dass dadurch ein vortreffliches Mittel gegeben ist, dem Körper $C_{28}H_{10}$ die ihm sonst hartnäckig anhängende gelbe Farbe vollständig zu benehmen. Setzt man eine Lösung von reinem Chrysogen in Steinkohlenöl dem directen Sonnenlichte aus, so entfärbt sie sich ebenfalls und löst man in dieser entfärbten Lösung mehrmals von neuem Chrysogen auf, so setzt sich allmählich ein in sehr kleinen zusammengruppirten Nadeln krystallisirtes farbloses Umwandlungsproduct des Chrysogens daraus ab. Beim Schmelzen nimmt dieses wieder eine orangegelbe Farbe an, ich habe aber bei den kleinen Mengen, welche mir nur zu Gebote standen, noch nicht ausmitteln können, ob diese Farbe von

regenerirtem Chrysogen herrührt. Bei dem Körper $C_{28}H_{10}$ und einem anderen ihm nahestehenden Kohlenwasserstoffe werde ich ebenfalls einer Einwirkung des directen Sonnenlichtes zu erwähnen haben, wodurch neue Körper sich bilden, welche beim Schmelzen wieder in die Substanzen zurückgeführt werden, aus denen sie entstanden sind. Der Umstand nun, dass ein durch die Einwirkung des Sonnenlichtes aus durch Chrysogen gelbgefärbtem $C_{28}H_{10}$ erhaltener Körper mir beim Schmelzen wieder ein gelbes Product gab, lässt vermuthen, dass auch das Chrysogen ein Umsetzungsproduct liefert, welches sich beim Schmelzen zu Chrysogen regenerirt.

(Fortsetzung folgt.)

Nachschrift. Als das Obige bereits gedruckt wurde, war ich so glücklich, unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf den Körper $C_{28}H_{10}$ einen neutralen Körper zu entdecken, welcher mit dem Chrysogen eine charakteristische Verbindung eingeht, und durch welchen es hoffentlich gelingen wird, die Formel dieses interessanten Kohlenwasserstoffs auszumitteln. Die Verbindung dieses Körpers mit dem Chrysogen krystallisirt in feinen, olivenfarbigen, etwas goldglänzenden Nadeln und bildet sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur, wenn man Chrysogen in eine Lösung des neuen Körpers in Benzol einträgt. Aber nicht nur mit dem Chrysogen, sondern auch mit anderen festen Kohlenwasserstoffen giebt dieser Körper Verbindungen, welche sämmtlich gefärbt sind, und von denen ich vorläufig nur einer prachtvoll violetten mit dem Körper $C_{28}H_{10}$ und einer orangefarbenen mit Reten erwähnen will.

XXXIX.

Ueber Trennung des Kobalt's vom Nickel.

Von

Dr. H. Fleck,

Professor der Chemie an der königl. polyt. Schule in Dresden.

Zur Erlangung eines einfachen Mittels der qualitativen Nachweisung des Kobalt's neben Nickel für Anfänger in der analytischen Chemie untersuchte ich die Löslichkeit der ver-

schiedenen Schwefelverbindungen beider Metalle in Cyankaliumlösung und beobachtete, dass, sobald man zu einer ammoniakalischen Kobalt- und Nickellösung gelbes Schwefelammonium fügte, die Flüssigkeit bis zur Entfernung des freien Ammoniaks verdunstete, und dann eine Auflösung von Cyankalium zufügte, dass Schwefelkobalt um so weniger gelöst wurde, je länger die ammoniakalische Flüssigkeit *vor dem Zusatz von Schwefelammonium* dem Einfluss der Atmosphäre ausgesetzt, je mehr dieselbe geröthet und je vollständiger die Bildung der entsprechenden Roseo- oder Purpureokobaltverbindungen erfolgt war. Diese Thatsache benutzend, wurden, zunächst zum Zwecke der qualitativen Nachweisung des Kobalt's neben Nickel, ammoniakalische Lösungen des Gemisches von Kobalt- und Nickelchlorür, wie man dieselben erhält, sobald man den bei der Trennung der beiden Metalle von Mangan erhaltenen Niederschlag von Schwefelkobalt und Schwefelnickel in Königswasser löst und mit Ammoniak übersättigt, — in einer flachen Schaale der Luft so lange exponirt, als noch eine Farbenveränderung der Flüssigkeit erfolgte, sodann Schwefelammoniumlösung zugefügt, das Ganze im Wasserbade verdunstet, so lange noch in die Dämpfe gehaltenes Curcumapapier gebräunt wurde und dann die erkaltete Flüssigkeit mit einer Lösung von Cyankalium in Wasser (im Verhältniss von 1 : 12 dargestellt) übergossen und längere Zeit damit in Berührung gelassen. Bestand der Niederschlag nur aus Schwefelnickel, so erfolgte die Auflösung desselben augenblicklich zu einer hellgelben Flüssigkeit; war Schwefelkobalt zugegen, so blieb dieses als Co_2S_3 zurück, sobald die ammoniakalische Lösung lange genug mit der Atmosphäre in Berührung gewesen war; eine geringe Menge von noch vorhandenem löslichen Kobaltsulfür giebt sich dadurch zu erkennen, dass sich die Cyankaliumlösung intensiv braunroth färbt. Trennt man dann die Lösung des Schwefelnickels von dem unlösliches Schwefelkobalt enthaltenden Rückstande durch Filtration und wäscht mit Alkohol (80 p.C. Tralles) aus, so ist im Rückstande (bei Spuren desselben in der Asche des ausgewaschenen Filter's), das Kobalt in der Boraxperle leicht nachweisbar. Die abfiltrirte Lösung liefert mit Chlorwasser-

offsäure angesäuert alles Nickel als Cyannickel im Niederhlag, welches durch seine grüne Farbe und nach dem Aufmmeln auf dem Filter, in der Boraxperle vor dem Löthhre leicht erkannt wird. Erstere Reaction beweist zugleich, ss die Löslichkeit des Nickelsulfürs in Cyankalium auf r Bildung des bekannten Cyandoppelsalzes ($KCy + NiCy$) ruht. Der Schwefel des Nickelsulfürs hatte in der Cyanliumauflösung zur Bildung von Rhodankalium Veranssung gegeben.

Dass die Unlöslichkeit der Schwefelkobaltverbindung in ner Cyankaliumlösung auf der Anwesenheit des ersteren in rm von Co_2S_3 beruhe, scheint aus dem Umstande zur Gelge hervorzugehen, dass eine bei völligem Luftabschluss rgestellte Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul in mmoniak mit Schwefelammonium einen durch Cyankalium nz vollständig und leicht löslichen Niederschlag lieferte. er Oxydationsprocess des Kobaltoxyduls in der ammoniakachen Lösung schreitet aber um so schneller vor sich, je verinnter und je reicher an freiem Ammoniak dieselbe ist. at man es daher mit einer Mischung von viel Nickel und enig Kobalt zu thun, worüber das Aussehen der Salzlösung gefähren Aufschluss giebt, so ist die Oxydation des Kobalts d die Bildung der Roseokobaltverbindung schon nach ungehr $^1/_2$stündigem Verweilen der Flüssigkeit an der Luft volldet. Bei vorwaltendem Kobaltgehalt muss die Flüssigkeit e dem Burgunder ähnliche rothe Farbe angenommen haben, zu oft mehr als 12 Stunden Zeit erforderlich sind, während lcher man das verdunstende Ammoniak zeitweilig zu erzen hat. Ein Zusatz von Ammoniaksalzen, sofern nicht on die ursprüngliche Lösung freie Säuren enthielt, wirkt nso, wie das Einleiten von ozonisirtem Sauerstoff, beleunigend auf die Beendigung der Oxydation. Die Ansenheit von Ammoniaksalzen verhindert gleichzeitig, wie scheint, die Abscheidung von Kobaltsesquioxydhydrat aus r ammoniakalischen Lösung im Verlaufe des Umwandlungsocesses.

Zur Prüfung der im Vorhergehenden geschilderten Reacnen auf ihren Werth als quantitative Trennungsmethode

beider Metalle, wurden aus Lösungen von schwefelsaurem Nickel- und schwefelsaurem Kobaltoxydul, in welchen

A. in 100 Kubikcm. = 2,350 Grm. $NiOSO_3$ = 0,892 Grm. Nickel,

B. in 100 Kubikcm. = 2,450 Grm. $CoOSO_3$ = 0,930 Grm. Kobalt,

enthalten waren, Mischungen verschiedenen Gehalts dargestellt und in folgender Weise geprüft:

I. Versuch.

10 CC. Nickellösung = 0,235 Grm. $NiOSO_3$,
9,6 CC. Kobaltlösung = 0,235 Grm. $CoOSO_3$

wurden nach Zusatz von etwas Salmiaklösung mit Aetzammoniak übersättigt und der Luft exponirt; die anfangs matthellrothe Flüssigkeit ging sehr schnell in eine bräunliche, dann dunkelbraun gefärbte Lösung über, welche aber erst nach 12 Stunden weinroth geworden war und ihre Farbe nicht weiter veränderte. Nachdem diess eingetreten und dadurch die Beendigung der Oxydation des Kobaltoxyduls angezeigt war, wurde gelbes Schwefelammonium im Ueberschuss zugefügt und nun die stark geschwärzte Flüssigkeit im Wasserbade so lange, unter bisweiligem Ersatz des verdunstenden Wassers, digerirt, als die entweichenden Dämpfe noch Curcumapapier oder mit Bleizuckerlösung getränktes Filtrirpapier bräunten. Hierauf blieb die Flüssigkeit bis zum Erkalten stehen und wurde sodann mit ungefähr 50 C.C. Cyankaliumlösung bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur gemischt, gut umgerührt und einige Minuten damit in Berührung gelassen. Wollte man zur Abkürzung des Verfahrens die Cyankaliumlösung in die noch heisse Abdampfflüssigkeit giessen und vielleicht damit längere Zeit digeriren, so würde, indem sich ein Theil des Kobaltsulfids in der Wärme zu Kobaltidcyankalium umsetzt, die Bestimmung des letzteren unmöglich sein. Bei niederer Temperatur ist diese Wechselwirkung um so weniger zu befürchten, je mehr die Flüssigkeiten abgekühlt sind, ohne dass dadurch die Leichtlöslichkeit des Nickelsulfürs beeinträchtigt würde. Man trennt nun durch Filtration den unlöslichen Rückstand von der darüber stehenden Lösung und wäscht, nachdem letztere vollständig durch

das Filter gegangen, sorgfältig mit Alkohol von 80 p.C. Tralles aus. Diese Arbeit des Auswaschens kann mit Wasser darum nicht ausgeführt werden, weil dieses den höchst fein vertheilten Rückstand von Schwefelkobalt sehr leicht mit durch das Filter hindurchführt. Die durch diesen Umstand bedingte Auswaschung mit Alkohol ist um so schneller beendigt, je reiner das Cyankalium war. Enthielt dasselbe, wie bei dem käuflichen Salze oft der Fall, noch geringe Mengen Blutlaugensalz, so ist die Schwerlöslichkeit desselben in dem Aussüssmittel der Grund zu einer sehr lang andauernden Auswaschung. Der in dieser Weise thunlichst ausgewaschene Niederschlag auf dem Filter enthält jederzeit etwas Cyankalium und wird daher zur Gewinnung eines reinen Kobaltsalzes sammt dem Filter eingeäschert, die Asche in Königswasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium ausgefällt. Das nun erhaltene Schwefelkobalt, welches von Kaliverbindungen völlig frei ist, wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel verbrannt und in diesem mit Salpetersäure und Schwefelsäure übergossen und bis zur Entfernung aller freien Schwefelsäure bei schwacher Dunkelrothgluth eingetrocknet. Das Auftreten eines in Folge zu starker Erhitzung an einzelnen Stellen bräunlich gefärbten Rückstandes bedingt einen wiederholten Zusatz von Schwefelsäure, bis bei vorsichtigerer Arbeit derselbe hellroth erscheint und bei gleichhoher Temperatur keinen Gewichtsverlust mehr erleidet. Das in dieser Weise erhaltene schwefelsaure Kobaltoxydul wog 0,233 Grm. = 49,36 p.C. der obigen Salzmischung, statt = 0,235 Grm. = 50 p.C.

Die Cyankaliumlösung erschien nicht, wie bei reinem Nickelgehalte hellgelb, sondern röthlich gefärbt, wodurch, wie schon oben erwähnt, ein geringer Kobaltgehalt angedeutet war; sie wurde mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, der entstehende Niederschlag vom Cyannickel abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, eingeäschert und in Königswasser gelöst; aus der Königswasserlösung wurde das Nickel nach Verdunstung des freien Chlors mittelst Aetzkali's kochend ausgefällt, ausgewaschen und getrocknet, geglüht und im Wasser-

stoffstrom reducirt. Das Gewicht des reducirten Nickel's betrug 0,091 Grm. statt 0,089 Grm. und reagirte mit Wasser befeuchtet schwach alkalisch, hielt also etwas Kali zurück.

II. Versuch.

100 C.C. Nickellösung = 2,350 Grm $NiOSO_3$,
1 C.C. Kobaltlösung = 0,0245 Grm. $CoOSO_3$,

wurden wie im ersten Versuche nach einem Zusatz von Salmiaklösung mit Ammoniak übersättigt. Die Lösung nahm sehr schnell eine bräunliche, dann nach dreistündigem Stehen an der Luft röthliche Färbung an, welche sich weiter nicht veränderte, und wurde hierauf ganz wie im Versuch I behandelt. Die Lösung des Schwefelnickels in Cyankalium war völlig hellgelb und lieferte einen rein grünen Cyannickelniederschlag. Der Rückstand von Schwefelkobalt in obenangegebener Weise behandelt, lieferte 0,0225 Grm. $CoOSO_3$. Diess ist, statt 1,03 p.C., 0,95 p.C. der Mischung.

III. Versuch.

100 C.C. Kobaltlösung = 2,450 Grm. $CoOSO_3$,
1 C.C. Nickellösung = 0,0235 Grm. $NiOSO_3$

mit Chlorammonium versetzt und mit Ammoniak übersättigt, nahm beim Stehen an der Luft eine fast schwarze Farbe an, und erschien erst nach 48 Stunden völlig weinroth. Nach dieser Zeit, wie im Versuch I angegeben, mit Schwefelammonium ausgefällt, verdunstet und mit Cyankaliumlösung in der Kälte behandelt, resultirte ein hellbraun gefärbtes Filtrat, wodurch der Uebergang eines Antheiles Schwefelkobalt in der Cyankaliumlösung angedeutet war. Das durch Salzsäure ausgeschiedene Nickelcyanür erschien auch mehr grau als grün gefärbt und lieferte das Filtrat vom Nickelniederschlage eingedampft und mit Soda geschmolzen einen schwarzen, in Wasser unlöslichen Rückstand, der Kobalt enthielt. Aus dem unlöslichen Kobaltsulfid wurden 2,432 Grm. $CoOSO_3$ erhalten, das ist, statt 99,05 p.C., 98,32 der Mischung.

Diese 3 Versuche, welchen zur Feststellung der Methode eine grosse Anzahl anderer vorausgehen musste, von deren näherer Besprechung hier abgesehen worden ist, lassen das Verfahren der Kobalt-Nickeltrennung nach der angegebenen *Weise* zumal in dem Falle vortheilhaft erscheinen, wo es sich

um Nachweisung und Bestimmung sehr geringer Kobaltmengen neben grösseren Nickelquantitäten handelt und hielt der Verfasser aus diesem Grunde dessen Veröffentlichung für geeignet.

XL.

Notizen.

1) Ueber die Darstellung von Sauerstoffgas aus Chlorkalk.

Von

F. Stolba.

In der letzten Zeit war in den chemischen Zeitschriften von einem Verfahren vielfach die Rede, reines Sauerstoffgas auf eine einfache Art aus Chlorkalk darzustellen. Diese Methode beruht auf der Einwirkung gewisser Metallsuperoxyde auf den Chlorkalk und besteht darin, dass man eine klar filtrirte Chlorkalk-Auflösung bei höherer Temperatur auf kleine Mengen dieser Metallsuperoxyde einwirken lässt, wozu Fleitmann Kobaltsuperoxyd empfiehlt. Man gebraucht desswegen eine klar filtrirte Lösung, weil eine trübe oder ein Gemenge von Chlorkalk mit Wasser beim Erwärmen sehr schäumt und äusserst leicht übergeht. Die Darstellung der klaren Chlorkalklösung ist umständlich und zeitraubend, und kann meinen Versuchen zufolge *leicht umgangen* werden, wenn man in folgender Art verfährt.

Der Chlorkalk wird mit ein wenig Wasser zerrieben, damit sämmtliche Klümpchen zertheilt werden, und man fügt während des Zerreibens fortwährend Wasser in kleinen Antheilen hinzu, bis ein dickflüssiger Brei entsteht. Diesen bringt man in einen geräumigen Glaskolben und fügt eine kleine Menge einer Lösung von *salpetersaurem Kupferoxyd* oder *Chlorkupfer* hinzu und hierauf einige erbsengrosse Stückchen *Paraffin*.

Ich wende desswegen diese Kupfersalze an, weil sie, wie Böttger gezeigt hat, gerade so wirken wie Kobaltsalze und leichter zu beschaffen sind. Beim Erwärmen, wozu man sich entweder des directen Feuers oder eines Wasserbades bedienen kann, *schmilzt* das Paraffin und bedeckt den Brei

mit einer Schicht, welche jedes unangenehme und störende Schäumen und Ueberlaufen verhindert. Die Gasentwickelung findet sehr ruhig und regelmässig statt.

Obgleich alle Methoden aus dem Chlorkalk Sauerstoffgas darzustellen eine verhältnissmässig geringe Menge von Oxygen liefern, weil nur eine dem sogenannten freien Chlor äquivalente Menge Sauerstoffgas, also z. B. bei Chlorkalk von einem Gehalt von 25 p.C. wirksamen Chlors 5,6 p.C. Sauerstoffgas frei wird, so empfiehlt doch diese Methode die Leichtigkeit und Bequemlichkeit der Darstellung und die grosse Reinheit des erhaltenen Gases; auch ist der Chlorkalk ungemein billig und es kommen jetzt an wirksamem Chlor sehr reiche Sorten im Handel vor.

---

2) Verfahren, Glasflaschen von beliebigen Dimensionen mit Sauerstoffgas oder auch mit anderen Gasen, ohne Anwendung einer pneumatischen Wanne, zu füllen.

Von

F. Stolba.

Die zu füllende Glasflasche wird mit Wasser gefüllt und ein sehr gut schliessender Kork eingesetzt, in den zwei Oeffnungen eingebohrt sind. Die eine trägt ein kurzes Glasröhrchen, welches beiderseits offen, knapp an der unteren Seite des Korkes endet, während die obere Seite etwa einen Zoll hoch gerade aufsteigt und hierauf horizontal gebogen ist. Die andere Bohrung trägt eine Glasröhre, welche bis auf den Boden reicht und einige Zoll über dem Korke nach unten heberförmig gebogen erscheint, während dieser geneigte Arm nur ganz kurz ist. Beide Glasröhrchen dürfen nicht zu eng sein, meist genügt eine innere Weite von 2—3 Linien.

Die erste Glasröhre ist mit einem Kautschukröhrchen in Verbindung und dient zum Einleiten des Gases, die zweite hat die Bestimmung, das verdrängte Wasser abzuleiten, zu welchem Behufe dieselbe ebenfalls mit einem hinreichend langen Kautschukrohr verbunden ist, welches in ein zur Aufsammlung des abfliessenden Wassers bestimmtes, niedriger gestelltes Gefäss mündet. Es ist wesentlich, dass der Kork *luftdicht* schliesse, und diess lässt sich sicher erreichen, wenn

derselbe mit Wachs getränkt wird, dem man ein wenig Terpentin zugefügt hat.

Soll nun die vorgerichtete Flasche mit Gas gefüllt werden, so verbindet man das Gasleitungsrohr mit dem entsprechenden vordem geschlossenen Kautschukröhrchen, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dass das entwickelte Gas hinreichend rein sei. In dem Maasse, als sich Gas entwickelt, fliesst das Wasser durch den Heber ab, und man hat es durch Regulirung der Wasserflächen in der Flasche und dem Gefäss, worin das abfliessende Wasser gesammelt wird, in seiner Gewalt, die Wirkung des Hebers zu leiten und beliebig abzuändern.

Ist eine hinreichende Menge des Gases aufgesammelt worden, so sperrt man das Kautschukröhrchen am Gaszuleitungsrohre wieder mittels eines Quetschhahns oder auch mittels eines entsprechend weiten massiven Glasstabes ab, während man das Kautschukrohr an dem Heber in ein mit Wasser gefülltes Gefäss münden lässt, dessen Niveau eben so hoch steht, wie in der Flasche, damit bei einer etwaigen Volumänderung des Gases Wasser ein- oder austreten könne. — In solchen Flaschen lässt sich das Gas, wie Versuche gelehrt haben, sehr lange ohne irgend eine Veränderung aufheben.

Will man das Gas in andere Gefässe überfüllen, so braucht man nur den Kautschukheber mit einem entsprechend hoch gestellten Aspirator in Verbindung zu setzen, wodurch das Gas durch Wasser verdrängt wird, und durch das geöffnete Gasleitungsrohr entweicht.

Diese Methode Gase aufzufangen gewährt die Annehmlichkeit, dass man selbst sehr grosse Gefässe auf eine bequeme Weise mit Gas füllen kann; ein Zurücksteigen des Wassers in den Entwickelungsapparat, wie es bei anderen Verfahren manchmal stattfinden kann, ist hier unmöglich. Die Manipulation ist überdiess sehr einfach, auch ein Verlust an Gas nicht zu befürchten, weil durch die Wirkung des Hebers der Druck des entwickelten Gases verringert wird.

Sollen auf diese Art solche Gase aufgesammelt werden, die vom Wasser stark absorbirt werden, so wendet man andere entsprechende *Flüssigkeiten* an; so kann man in gewissen

Fällen zuoberst ein wenig Oel geben, welches hernach auf dem Wasser eine dünne Schicht bildet, man kann gewisse Salzlösungen anwenden, u. s. w.

Besitzt man mehrere Flaschen mit gleich weiten Hälsen, welche der betreffende vorgerichtete Kork sämmtlich gleich gut schliesst, so kann man, nachdem die erste Flasche gefüllt worden, denselben herausnehmen, rasch durch einen massiven, sehr gut schliessenden ersetzen, den erstgenannten in die zweite Flasche einsetzen, dieselbe wieder mit Gas füllen, und so fort, bis sämmtliche Flaschen gefüllt sind; im anderen Falle muss eine jede Flasche mit ihrer eigenen Hebervorrichtung versehen sein.

Schliesslich muss ich noch bezüglich des zur Sauerstoffdarstellung dienlichen Chlorkalkes erwähnen, dass es wesentlich sei, denselben mit Wasser zu zerreiben; denn geschieht diess nicht, so entwickelt sich das Gas nur langsam und träge, auch unvollständig, weil der Chlorkalk Klumpen bildet, auf welche das Superoxyd nicht einwirkt.

---

3) Ueber die Anwendung titrirter Säuren bei gewissen quantitativen Kohlensäurebestimmungen.

Von

F. Stolba.

Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverluste lässt sich in *manchen Fällen* sehr vortheilhaft in der Art ausführen, dass man zugleich in den Stand gesetzt wird, gleichzeitig an derselben Probe die Basis alkalimetrisch zu bestimmen. Hiezu ist es betreffenden Falles nur nothwendig *genau bekannte* Mengen *von titrirter Säure* zum Austreiben der Kohlensäure anzuwenden, und nach vollendetem Versuche den Ueberschuss der Säure durch Normalalkali hinwegzunehmen, wodurch die Daten zur Bestimmung der Base gegeben sind. Zu derartigen Versuchen ist nicht jeder von den zahlreichen in Gebrauch gekommenen Kohlensäure-Apparaten gleich geeignet. Am besten ist hiezu ein solcher, an welchem eine Pipette zur Aufnahme der Säure dient.

Da ich ausschliesslich mit einem, dem bekannten Mohr'schen ähnlichen, etwas modificirten Apparate arbeite (vergl.

Dingler's Journal 164, 128), so ziehe ich hier nur diesen in Betracht, da es sich hauptsächlich um die Grundlage des Verfahrens handelt. Bei derartigen Versuchen, von denen später das Nähere, kann man häufig auf *doppelte* Art vorgehen:

A) Man bringt in das Zersetzungskölbchen, welches früher im Innern mittelst Leinwand- oder Papierstreifen *ausgetrocknet* wurde, das *trockene* zu analysirende Carbonat z. B. Soda, Pottasche, doppelt-kohlensaures Natron. Hierauf bringt man in dasselbe Kölbchen eine genau gewogene Menge *reiner krystallisirter Oxalsäure*, die zur Zersetzung des Carbonates weit ausreicht. So nimmt man z. B. auf 1 Grm. kohlensaures Natron 2—3 Grm. Oxalsäure. Es ist zweckdienlich ein für alle Mal in kleine, glatte, gut verschliessbare Gläscylinder die Oxalsäure zu 2,52, 5,04, 6,3 Grm. abzuwägen, und diese Menge am Korke zu bezeichnen. Beim Versuche braucht man den Inhalt nur in das Kölbchen zu entleeren. Sollte etwas Oxalsäure darin zurückbleiben, so wird das Gläschen nach vollendetem Versuche mit heissem Wasser ausgesüsst und diese Flüssigkeit der anderen zu titrirenden zugesetzt. In diesem Falle wird die Pipette nur mit reinem Wasser angefüllt. Der Apparat wird wie gewöhnlich tarirt, indem man nicht zu befürchten hat, dass die trockenen Substanzen während dieser kurzen Zeit auf einander einwirken könnten. Ist alles vorbereitet, so lässt man das Wasser in den geneigt gehaltenen Kolben zutropfen, wodurch die Stoffe gelöst werden und die Kohlensäure-Entwickelung in Gang kommt. Schliesslich wird bis fast zum Kochen erhitzt, die Kohlensäure ausgesaugt, das Kölbchen durch vorsichtiges Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt, abgetrocknet u. s. w.

Der Gewichtsverlust ergiebt die Menge der Kohlensäure. Um nun auch die Menge der Base zu bestimmen, braucht man nur das Kölbchen abzulösen, den Kork und die Spitze der Pipette mit heissem Wasser in's Kölbchen abzuspülen, etwas Lakmustinctur zuzusetzen und mit Normalalkali bis zum Eintritt der blauen Farbe zurückzugehen. In der kohlensäurefreien Flüssigkeit lässt sich dieser Punkt ganz scharf beobachten. Aus den vorliegenden Daten lässt sich die Menge der Base mit *Leichtigkeit* berechnen.

B) Nach dem *zweiten* Verfahren lässt sich jede zweckmässig gewählte titrirte Säure gebrauchen, wobei Folgendes zu berücksichtigen ist:

Da diese Säure in die Pipette eingefüllt werden muss, deren Dimensionen, um den Apparat nicht zu schwer zu machen, nur einer Capacität von 18 C.C. entsprechen; so könnte man bei Anwendung von einer Normalsäure nur verhältnissmässig kleine Mengen von Carbonaten analysiren. Da jedoch die Genauigkeit der Analyse mit der Menge des analysirten kohlensauren Salzes steigt, und es räthlich ist, mindestens 1 Grm. zur Analyse zu nehmen, so muss, um eine vollständige Zersetzung zu erzielen, für diese Capacität der Kugelpipette die Säure viel stärker sein. Ich wende eine Säure an, *welche 3mal so stark ist, als die normale*, so dass 18 C.C. derselben zur Zerlegung von 1—2 Grm. der gewöhnlich vorkommenden Carbonate (wie Soda, Pottasche) vollkommen ausreichen. Es lässt sich übrigens für eine gegebene Menge irgend eines solchen Salzes bei den bekannten Mengen der titrirten Säure leicht beurtheilen, ob die Säure zur Zersetzung ausreicht, respective im entsprechenden Ueberschusse vorkommt. Hiernach lässt sich auch leicht bemessen, wie viel irgend eines Carbonates höchstens abgewogen werden kann.

Was die Natur der zu nehmenden Säure anbelangt, so richtet sich dieselbe nach der Natur der Basis des analysirten Salzes; meist genügt Schwefelsäure (Oxalsäure lässt sich nicht so stark darstellen), in gewissen Fällen muss man jedoch Salz- oder auch Salpeter-Säure nehmen. Zu dem im Kölbchen befindlichen Salze bringt man eine entsprechende Menge Wasser.

Ich pflege die Kugelpipette in folgender Art zu füllen. Die Spitze der mit reinem Wasser sorgfältig ausgespülten Pipette wird mit Filtrirpapier getrocknet und über einer Spiritusflamme erwärmt, wobei dieselbe nach oben gehalten wird. Hält man nun an die warme Spitze ein Stückchen Talg, so zieht sich letzterer geschmolzen in diese ein und erstarrt darin in der Kälte, wobei er dieselbe vollkommen dicht schliesst. Hierauf lasse ich durch die obere Oeffnung mittels *einer feinen* Spitze aus einer genauen Quetschhahnbürette so

viel der entsprechenden 3fach normalen Säure einfliessen als dieselbe fasst, und das verbrauchte Quantum wird genau notirt. Hiebei muss man natürlich mit grosser Sorgfalt vorgehen. Man setzt nun auf die Kugelpipette das Kautschukröhrchen mit der *Stahlklemme* (oder dem Quetschhahn) auf, tarirt den Apparat und bestimmt die Kohlensäure wie gewöhnlich.

Bezüglich der praktischen Ausführung muss ich noch hinzufügen, dass es gut ist, wenn der Kork innen mit Wachs getränkt ist, dass man, um die Säure beim geöffneten Quetschhahn zum Abfliessen zu bringen, nur zu erwärmen braucht, wobei der Talg bald schmilzt und ausfliesst, und, wenn das Kölbchen klein sein sollte, der Inhalt zum Zurücktitriren in eine geräumige weisse Porcellanschale gebracht und sowohl das Kölbchen als auch die Pipette mit Wasser gut nachgespült werden muss, denn in der letzteren bleiben immer noch einige Tropfen Flüssigkeit, welche mit titrirt werden müssen. Ferner ist es zweckmässig, während der Kohlensäureentwickelung das Kölbchen zu neigen.

Die Menge des verbrauchten Normalalkali wird von der 3fach genommenen Anzahl Kubikcm. der 3fachen Normalsäure abgezogen, wodurch man die Menge C.C. Normalsäure erfährt, welche von der Basis des analysirten Carbonates gesättigt werden, woraus sich dann die Menge derselben leicht berechnen lässt. Das soeben beschriebene zweite Verfahren ist zwar etwas umständlicher als das erstere, allein allgemeiner anwendbar.

Diese Modification der gewöhnlichen Kohlensäurebestimmung gestattet meinen Erfahrungen zu Folge folgende Anwendungen:

1) Sie bietet eine Controle einer richtigen Bestimmung der Kohlensäure in constant zusammengesetzten Carbonaten, wie kohlensaurem Natron, Kali, Kalk, Lithion an einem und demselben Quantum.

2) Sie gestattet an derselben Quantität des Carbonates fast gleichzeitig die Kohlensäure und die Base zu bestimmen, demnach unter Einem Analysen solcher Salze auszuführen wie doppelt-kohlensaures Natron, doppelt-kohlensaures Kali,

kohlensaures Kupferoxyd, kohlensaures Zinkoxyd. Da man zur Analyse gewogene Mengen von Salz nimmt, so ergiebt sich (reine Salze vorausgesetzt) nach Abzug der Kohlensäure und Base die Menge des Wassers, und dadurch ist die Analyse vervollständigt. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass man bei Anwendung von Zink- und Kupfer-Salzen mit Kupferoxyd-Ammon zurückgehen müsse.

3) Sie erlaubt bei Analysen von Soda oder Pottasche, welche Aetzalkali enthalten, unter einem die Menge des Carbonates und des Aetzalkali's zu bestimmen. Denn die Menge des Carbonates ergiebt sich aus der Menge der Kohlensäure, und zieht man die Menge des dieser entsprechenden Aetzalkali's von dem direct gefundenen ab, so ergiebt sich die Menge des unverbundenen.

4) Lässt sich in dieser Art in Carbonaten, die nicht ohne Zerlegung getrocknet werden können, z. B. an gewissen frischen aufgeschwemmten Niederschlägen (nach entsprechendem Auswaschen) an ungewogenen Mengen das relative Verhältniss zwischen Kohlensäure und Base bestimmen, und sonach bei Analyse der trockenen Verbindung beurtheilen, ob keine Zersetzung, und welche beim Trocknen stattfand.

Wie eben erwähnt, habe ich die diessfälligen Versuche nur mit meinem Apparate angestellt, bei welchem mit trockenem schwefelsauren Kupferoxyd imprägnirte Bimsteinstückchen zum Trocknen der Kohlensäure dienen, von denen das obere Drittel mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet wurde. Die so vorgerichtete Mischung hat sich im Laufe einiger Jahre vollkommen bewährt, da sie nicht allein Wasser, sondern auch salzsauren Dampf und kleine Mengen von Schwefelwasserstoff vollkommen zurückhält.

Eine in beschriebener Weise angestellte Bestimmung fordert bei meinen Versuchen nur etwa 20 Minuten Zeit.

---

4) Ueber das Vorkommen von α und β Silicium im Gusseisen und deren Einfluss bei der Stahlbereitung nach Bessemer.

Phipson (Compt. rend. t. 60, 1030) hat gefunden, dass *kohlenstoff*- und siliciumreiche Gusseisensorten, wie man sie

Eisenglimmer und anderen Erzen erhält, welche fast frei Schwefel und Phosphor sind, das Silicium als α und licium enthalten und dass je nachdem die eine oder die ere Modification vorwiegt, sich das Eisen zur Stahlgenung eignet oder nicht eignet.

Alle Eisensorten, welche nach dem Bessemer'schen ahren leicht Stahl liefern, enthalten den Kohlenstoff vorgend im freien Zustande, als Graphit oder β C und gerade e enthalten auch mehr β Si als α Si. Der Vf. hat zur Bemung der beiden Modificationen von Si die Eisensorten önigswasser gelöst, um die Bildung einer kleinen Menge Siliciumoxyd zu vermeiden und Spuren von entstehendem iumwasserstoff zu zersetzen. Es kommt alsdann alle elsäure die von α Si stammt in Lösung, während die aus entstehende sich abscheidet. Eine solche Trennung der ifications von C und Si bei der Analyse ist zur Entidung der Frage, ob sich das Eisen gut zur Stahlbeung eignet, ganz nothwendig. So zeigten z. B. 3 Eisenen fast gleiche procentische Zusammensetzung, während in Bezug auf Stahlbereitung völlig verschieden waren. ab einen ziemlich guten Stahl, B sehr schlechten und sehr en und C einen so schlechten Stahl, dass er gar nicht zu rbeiten war. Die Zusammensetzung dieser 3 Sorten war ende:

	A	B	C
Kohlenstoff	3,360	2,90	3,12
Silicium	4,200	3,96	4,23
Phosphor	0,013	0,01	0,01
Schwefel	0,021	0,05	0,06
Mangan	Spur	0,01	Spur
Eisen	92,400	92,40	92,80
	99,994	99,33	100,22
α Kohlenstoff in 100 Th.	0,30	0,40	0,32
β Kohlenstoff „ „ „	3,06	2,50	2,80
	3,36	2,90	3,12
α Si „ „ „	0,98	1,81	2,60
β Si „ „ „	3,22	2,15	1,63
	4,20	3,96	4,23

Wie man sieht, enthält C die grösste Menge α Si (verlenes Silicium) und gerade diese Sorte ist zur Stahlge-

winnung unter den übrigen am ungeeignetsten. Dabei sei aber bemerkt, dass A nicht gerade als bestes Eisen zur Stahlbereitung nach Bessemer angesehen werden darf; es giebt noch reinere Eisensorten. Der Verf. hat diese Sorte nur gewählt, weil sie einen sehr schönen Vergleich gestattet.

---

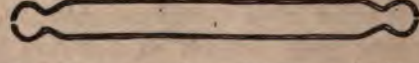
5) Ueber die Prüfung der Kohlensäure auf einen Gehalt an atmosphärischer Luft oder anderen Gasarten.

Von

Dr. Graeger.

Ich habe bei dem nachstehenden Verfahren den speciellen Fall im Auge, dass es sich um die Prüfung der Kohlensäure bei ihrer Anwendung in der Mineralwasserfabrikation handele; denn ausserdem besitzen wir der Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure mehr als genügend. Bei der Mineralwasserfabrikation kommt es aber darauf an, sich jeden Augenblick und innerhalb der kürzesten Zeit über die Beschaffenheit der Kohlensäure Gewissheit verschaffen zu können, ohne dass, unbeschadet der Genauigkeit der Resultate, complicirte leicht zerbrechliche und nur von geübter Hand zu tractirende Apparate nothwendig wären; Anforderungen, denen die gewöhnlichen Methoden und Apparate nicht entsprechen.

Man sollte meinen, bei der grossen Menge von Kohlensäure, die sich zu einer solchen Untersuchung darbietet, müsse es auch sehr leicht sein, dieselbe in einer solchen Weise zu fassen, dass dabei ein Verlust oder eine zufällige Vermischung mit atmosphärischer Luft nicht stattfinde. Und doch bildet gerade diess den schwierigen Punkt. Inzwischen wird der Zweck sehr vollständig erreicht, wenn man sich der folgenden Vorrichtung bedient. Eine Glasröhre von 120—150 C.C. Inhalt ist nach beiden Enden etwas ausgezogen, und jedes der dünneren Enden knopfförmig aufgeblasen, um mit Sicherheit eine Kautschukröhre daran befestigen zu können; etwa wie:



Diese Röhre hat eine doppelte Raumtheilung, jede derselben von einem der Enden beginnend, damit man, wie man

auch eben die Röhre halten mag, leicht ablesen könne. Ueber die Enden ist ein kurzes Stück Kautschukrohr gezogen, welches vermittelst Quetschhähnen verschlossen wird.

Wenn man von dem Apparat Gebrauch machen will, so füllt man ihn vollständig mit Wasser, indem man beide Quetschhähne öffnet und die Röhre vollsaugt; dann verbindet man sie mittelst der Kautschukröhre mit dem in der Deckelwölbung des Gasbehälters befindlichen Hahne, öffnet alsdann diesen, so wie auch den daselbst befindlichen Quetschhahn, neigt das Ganze etwas abwärts und öffnet dann auch den Quetschhahn am anderen Ende der Röhre. Man lässt nun etwa $^3/_4$ des Inhalts ausfliessen, schliesst alle Hähne und schüttelt die aufgefangene Kohlensäure mit dem Wasser gut um, senkt dann eine der Oeffnungen unter Kalkmilch und öffnet den betreffenden Hahn. Die Röhre füllt sich zum Theil mit der Kalkmilch, man schüttelt gut um und wiederholt diese Operation so vielemale, als man noch Gasverminderung in der Röhre bemerkt. War die Kohlensäure ganz rein, so hat sich auch die Röhre ganz mit Kalkmilch gefüllt; im anderen Falle liest man das vorhandene Gasvolum ab und berechnet seine Menge nach der der in Arbeit genommenen Kohlensäure; das Ablesen wird sehr erleichtert, wenn man der Kalkmilch auf irgend eine Weise eine Farbe ertheilt, Indigolösung, Lakmus, Campecheholzabkochung etc. Binnen fünf Minuten ist ein solcher Versuch, den man auch einen Arbeiter ausführen lassen kann, beendet.

Es ist einleuchtend, dass man nicht einmal einer getheilten Röhre bedarf, wenn man einen genau getheilten Cylinder besitzt, statt dessen man nöthigenfalls auch eine grössere Canüle anwenden kann. Man misst den Inhalt der Röhre im Ganzen aus; das bei dem Versuche in den Cylinder oder die Canüle entleerte Wasser ist gleich dem Volum der gefassten Kohlensäure; nach dem Versuche entleert man den Inhalt ebenfalls in den Cylinder oder Canüle; was hierbei an dem Inhalte der Röhre, wenn diese ganz gefüllt ist, fehlt, ist offenbar das Volum der der Kohlensäure beigemengten atmosphärischen Luft.

6) Chromsäure.

Die auf bekannte Art dargestellte krystallisirte Chromsäure gilt meist als Anhydrid, nach Pelouze und Fremy aber ist sie wasserhaltig und Naquet glaubt das Anhydrid der Chromsäure sei unbekannt.

C. Rammelsberg (Pogg. Ann. 1866, No. 3) hat die Frage durch die Analyse entschieden und gefunden, dass die gewöhnliche Chromsäure das Anhydrid CrO_3 ist.

---

7) Ueber das Carthamin.

Um zu prüfen, ob die Annahme Stein's (dies. Journ. 85, 368) über den Zusammenhang des Melins mit Carthamin und Paracarthamin, Quercitrin u. dgl. m. begründet sei, hat Malin (Wiener Berichte d. Akad. 52, 167) Versuche gemacht, das Carthamin durch Alkalien zu zerlegen, wobei das Auftreten von Phloroglucin zu erwarten war.

Es wurde das nach Schlieper's Verfahren dargestellte Carthamin, welches nur durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt war, mit 3 Th. Kalihydrat so lange geschmolzen, bis eine Probe der Schmelze mit Säuren keinen Niederschlag mehr gab. Dann löste man Alles in Wasser, sättigte mit Schwefelsäure ab (wobei Geruch nach flüchtigen Fettsäuren auftrat), filtrirte und schüttelte das Filtrat mehrmals mit Aether. Die ätherische Lösung hinterliess verdunstet eine dicke Flüssigkeit, die mit Bleizucker einen Niederschlag von oxalsaurem Bleioxyd und im Filtrat davon nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine in langen Prismen krystallisirte Säure lieferte. Diese hatte alle Eigenschaften und Zusammensetzung der Paraoxybenzoësäure.

Die Zersetzung veranschaulicht sich mit Weglassung der Oxalsäure so:

$$\underbrace{C_{28}H_{16}O_{14}}_{\text{Carthamin}} + 2O = 2.\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Paraoxybenzoësäure}} + 4\dot{H}.$$

Daraus schliesst der Verf., dass ein Zusammenhang des Carthamins mit dem Quercitrin nicht bestehe.

XLI.

Untersuchungen über die Frage: Existirt die Norerde oder nicht?

Von

R. Hermann.

Bekanntlich glaubte L. Svanberg gefunden zu haben, dass die Zirkonerde keine einfache Erde sei, sondern aus einem Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Substanzen bestehe, deren eine er *Norerde* nannte (Öfversigt of R. V. Akad. Förhandl. 1845, p. 37).

Svanberg wurde zu dieser Ansicht besonders durch das so verschiedene spec. Gew. der Zirkone bestimmt, welches zwischen 4,03 und 4,70 schwankte. Auch fand er, dass die Zirkonerde durch fractionirte Fällungen mit Oxalsäure in zwei verschiedene Substanzen geschieden werden könne, die sich besonders durch ganz verschiedene Atom-Gewichte unterscheiden sollten, da dieselben bei der Analyse der Sulfate zwischen den Zahlen 316 und 440 schwankten, während das Atom-Gewicht der Zirkonerde zu 380 angegeben wurde. Als charakteristisch für die Norerde bezeichnete Svanberg ihr niedriges Atom-Gew. Ausserdem werde sie durch schwefelsaures Kali nicht gefällt; ihre Verbindung mit Oxalsäure sei leichter löslich als kleesaure Zirkonerde und ihr Chlorid löse sich in viel grösserer Menge in Salzsäure als Zirkonchlorid.

Auch K. A. Sjögren stellte im Jahr 1849 einige Versuche mit einer der Zirkonerde ähnlichen Erde an, die er bei der Analyse des Katapleiits aufgefunden hatte (Pogg. Ann. 1852. Ergänzung III, p. 469; dies. Journ. **55**, 298).

Sjögren sagt hierüber folgendes:

„Die im Katapleiit vorkommende Erde habe ich einstweilen Zirkonerde genannt, weil sie in vielen Fällen der Erde gleicht, die in den Zirkonen und Hyacinthen enthalten ist. Sie wird durch Glühen unlöslich in Säuren, löst sich aber beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Natron. Ihre Lösung in Salzsäure wird durch schwefelsaures Kali gefällt. In kohlensaurem Ammoniak ist sie löslich. Mit Salzsäure

giebt sie ein krystallisirendes Salz, welches bei gelinder Erhitzung einen Theil seiner Säure verliert und dadurch unlöslich wird. Aber in anderen Fällen weicht sie von den Eigenschaften der Zirkonerde ab, nämlich:

1) Wird das spec. Gew. der Zirkonerde zu 4,30 angegeben, während die Erde des Katapleiits ein spec. Gew. von 5,50 besitzt.

2) Die Zirkonerde giebt mit der Oxalsäure ein Salz, welches in einem Ueberschuss von Oxalsäure unlöslich sein soll. Eine nicht saure Lösung der Erde aus dem Katapleiite wird wohl von oxalsaurem Ammoniak gefällt, aber dieser Niederschlag löst sich nicht nur in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, sondern auch in einem geringen Zusatz von Oxalsäure.

In wie fern diese Erde identisch sei mit einer der Erden die nach Svanberg in den Zirkonen vorkommen sollen, habe ich nicht entscheiden können, weil bestimmte Reactionen der Norerde noch nicht aufgefunden sind."

Ueber vorstehende Angaben von Svanberg und Sjögren sprach sich im Jahre 1853 N. J. Berlin in diesem Journal 58, 145 wie folgt aus:

„Ich habe die Erde aus dem Katapleiite mit der Zirkonerde aus Zirkonen von Fredrikswärn, Expailly, Ural und Ostindien, so wie aus Hyacinthen von Ceylon verglichen und gefunden, dass sie sich alle gegen Oxalsäure ganz ähnlich verhielten und von einem Ueberschusse dieser Säure leicht aufgelöst wurden."

„Versetzt man eine Auflösung des krystallisirten basischen Zirkonchlorids tropfenweise mit einer Auflösung von Oxalsäure, so entsteht zuerst ein Niederschlag, der aber beim Umrühren verschwindet. Wird dann mehr Oxalsäure zugesetzt, so wird der Niederschlag bald beständig und vermehrt sich bis eine gewisse Menge der Säure zugesetzt worden ist. Doch kann auf diese Weise nicht die ganze Menge der Erde niedergeschlagen werden, da der Niederschlag in der freigewordenen Salzsäure etwas löslich ist. Bei grösserem Zusatz von Oxalsäure nimmt der Niederschlag wieder ab und verschwindet

bald vollkommen, so dass man eine ganz klare Auflösung bekommt. Durch Wärme wird diess beschleunigt."

„Die aus basischem Chlorzirkonium durch eine abgepasste Menge Oxalsäure ausgefällte oxalsaure Zirkonerde ist ein weisser, etwas schleimiger Niederschlag, welcher auf dem Filter zusammenbackt und schwierig ausgewaschen werden kann. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Niederschlags ist $\dot{Z}r_3\ddot{C}_2 + \dot{H}$. In Wasser löst sich die oxalsaure Zirkonerde nicht in bemerkenswerther Menge auf. Dagegen wird sie leicht und in grosser Menge von einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniumoxyd aufgenommen. Daher kommt es, dass der durch dieses Salz in einer Lösung von Zirkonerde bewirkte Niederschlag bei einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder verschwindet. Die gesättigte Auflösung der oxalsauren Zirkonerde in oxalsaurem Ammoniumoxyd trocknet zu einer klaren, gummiähnlichen Masse ein, die sich in Wasser leicht wieder auflöst. Aus dieser Auflösung schlägt Ammoniak die Zirkonerde vollständig nieder. Die specifischen Gewichte der durch Glühen des oxalsauren Salzes dargestellten Zirkonerde aus dem Katapleiite und aus Zirkonen von Fredrikswärn habe ich einander gleich gefunden, nämlich 4,90. Berzelius gab das spec. Gew. der Zirkonerde zu 4,30 an."

„Durch fractionirte Fällung einer Auflösung von basischem Chlorzirkonium mit Oxalsäure und Bestimmung des Gehaltes der Erde in verschiedenen Niederschlägen, hoffte ich die Zirkonerde in die von Svanberg angegebenen verschiedenen Erden zerlegt zu erhalten, wenigstens in so weit, dass die verschiedenen Niederschläge, verschiedene Mengen von Erde beim Glühen hinterlassen würden. Diess war um so wahrscheinlicher, da die Aequivalente der Norerde und der Zirkonerde von Svanberg sehr verschieden gefunden wurden. Diess gelang indessen nicht, denn obschon die Resultate nicht vollkommen übereinstimmten, so deuteten sie doch ziemlich unzweifelhaft auf eine immer gleiche Zusammensetzung derselben. Die Norerde würde demnach mit der eigentlichen Zirkonerde in demselben Verhältnisse von Oxalsäure niedergeschlagen werden; *beide* Erden würden auch in demselben

Verhältnisse im Zirkone und im Katapleiite vorkommen. Die erwähnten Niederschläge bei 100° getrocknet und dann geglüht, gaben folgende Mengen von Rückstand:

Oxalsaure Zirkonerde aus Zirkon von Fredrikswärn:

Erster Niederschlag 51,90 p.C. Rückstand,
Zweiter „ 52,03 „ „
Totalniederschlag 52,74 „ „

Oxalsaure Zirkonerde aus Katapleiit:

Erster Niederschlag a) 52,20 p.C. Rückstand,
„ „ b) 51,83 „ „
Totalniederschlag 53,19 „ „

Oxalsaure Zirkonerde aus Zirkon von Expailly:

Totalniederschlag 51,23 p.C. Rückstand.

Nach dem Aequivalente der Zirkonerde von 380 und der Formel $\dot{Zr}_3\ddot{C}_2 + \dot{H}$, berechnet sich der Gehalt der oxalsauren Zirkonerde zu 52,96 p.C. Zirkonerde."

So weit Berlin. Obgleich sich derselbe nicht gegen die Existenz der Norerde aussprach, so geht aus seinen Versuchen doch so viel hervor, dass diese Erde kein so abweichendes Atom-Gew. besitzen könne, wie Svanberg annahm. Dasselbe folgt auch aus der so constanten quantitativen Zusammensetzung der Zirkone der verschiedensten Fundörter, von denen wir bereits so zahlreiche Analysen besitzen und aus der nahen Uebereinstimmung des Atom-Gew. der Zirkonerde, wie dasselbe mit Zirkonerde aus Hyacinthen von Expailly von Berzelius und mit Zirkonerde aus Zirkonen vom Ilmengebirge von mir bestimmt wurde (dies. Journ. **31**, 75).

Berzelius erhielt aus dem Sulfate der Zirkonerde die Zahlen:

a) 1138,7
b) 1142,0
Mittel 1140,4

Ich dagegen erhielt folgende Zahlen:

a) aus Chlorzirkonium 1131,3;
b) aus krystallisirtem basischen Chloride aus Zirkonen vom Ilmengebirge 1135,6;

c) aus krystallisirtem basischen Chloride aus Hyacinthen von Ceylon 1151,4;

Im Mittel also die Zahl 1139,4.

Nimmt man in der Zirkonerde nur ein Atom Sauerstoff an, so beträgt ihr Atom-Gewicht:

nach Berzelius	380,1,
nach meinen Versuchen	379,8,
im Mittel	379,95
oder in ganzen Zahlen	380.

Aber es bleibt doch noch übrig verschiedene Umstände aufzuklären, die Berlin bei seinen Versuchen über die Zirkonerde nicht berücksichtigt hatte, nämlich folgende:

1) Das spec. Gew. der Zirkone wird sehr verschieden angegeben und schwankt zwischen den Zahlen 4,07 und 4,68.

2) Noch grössere Schwankungen finden sich in den Angaben der Chemiker über das spec. Gew. der Zirkonerde, das zwischen 4,30 und 5,50 gefunden wurde.

3) Svanberg fand bei der Analyse von Sulfaten von Zirkonerde, Schwankungen des Atom-Gew. der Zirkonerde zwischen den Zahlen 316 und 440. Obgleich aus den vorstehend angegebenen Gründen solche Differenzen des Atom-Gew. der Zirkonerde nicht stattfinden können, so wäre es wohl möglich, dass der von Svanberg untersuchten Erde Substanzen beigemengt gewesen sein konnten, die beim Eindampfen mit Schwefelsäure verschiedene Mengen dieser Säure zurückzuhalten vermochten.

4) Svanberg hatte gefunden, dass in den Zirkonen neben Zirkonerde noch eine Erde enthalten wäre, die durch schwefelsaures Kali nicht gefällt wurde.

Ich habe daher neue Untersuchungen über die Zirkonerde angestellt und dabei besonders nachstehende Punkte schärfer in's Auge gefasst:

1) Das spec. Gew. der Zirkone.

2) Das spec. Gew. der Zirkonerde.

3) Die Zusammensetzung der Sulfate von Niederschlägen, die durch fractionirte Fällungen von salzsaurer Zirkonerde mit oxalsaurem Ammoniumoxyd dargestellt wurden.

4) Das Verhalten von fractionirter Zirkonerde gegen schwefelsaures Kali.

---

1) Specifisches Gewicht der Zirkone.

Ueber das spec. Gew. der Zirkone verdanken wir Svanberg sehr genaue Angaben (dies. Journ. **45**, 477).

Es wurden folgende spec. Gew. der Zirkone gefunden:

1) Zirkone vom Ilmengebirge.

Vier verschiedene Krystalle besassen folgende spec. Gew.

a) 4,659,
b) 4,610,
c) 4,599,
d) 4,592.

Ganz ähnliche Zahlen erhielt auch ich bei meinen Bestimmungen des spec. Gew. der Zirkone vom Ilmengebirge. Dasselbe ergab sich nämlich wie folgt:

a)	Brauner stark durchscheinender Krystall . .	4,68
b)	Bräunlichgrauer trüber Krystall	4,60
c)	„ „ „	4,60
d)	„ „ „	4,60

2) Zirkone von Expailly.

a)	Beinahe farbloser Krystall	4,664
b)	Schwach rosenrother Krystall	4,659
c)	Rother Krystall	4,630
d)	Gelbbrauner Krystall	4,582
e)	Dunkel gefärbte Körner	4,521

3) Zirkone von Ceylon.

a)	Rothe durchsichtige Krystalle (Hyacinth) . .	4,560
b)	Weisse runde Körner	4,453

4) Zirkon von Fredrikswärn.

	Brauner Krystall	4,531

5) Schwedische Zirkone.

	Zirkon von Biströms Villa bei Stockholm . . .	4,222
	Zirkon von Carthagobacken bei Stockholm . .	4,072

6) Zirkon von Marinpol.

	Bräunliche Krystalle	4,249.

Zu diesen Bestimmungen des spec. Gew. der Zirkone von Svanberg wäre zuvörderst zu bemerken, dass der angebliche Zirkon von Marinpol kein Zirkon ist, sondern Auerbachit. Ich fand das spec. Gew. dieses Minerals zu 4,06 und seine Zusammensetzung der Formel $\dot{Z}r_4\ddot{S}i_3$ entsprechend, während die Zirkone bekanntlich nach der Formel $\dot{Z}r_2\ddot{S}i$ zusammengesetzt sind. Das niedrige spec. Gew. des Auerbachits ist daher eine Folge seines grösseren Gehaltes an Kieselsäure.

Bei dieser Gelegenheit muss ich noch bemerken, dass das Muttergestein des Auerbachits fälschlich als Kieselschiefer bezeichnet wurde. Ich habe Gelegenheit gehabt, dasselbe näher zu untersuchen und dabei gefunden, dass dasselbe aus einem Hornstein mit versteckt grobschiefriger Struktur besteht. Dieser Hornstein bildet einen Gang in Granit und dieser gehört zu der grossen Granitmasse, die von Owratsch in Volhynien ausgehend, sich zwischen Bug und Dniepr hinzieht und letzteren Fluss überschreitend, sich bis in die Gegend von Marinpol erstreckt.

Eine andere Ursache der Verschiedenheit des spec. Gew. der Zirkone liegt in ihrem verschiedenen *pyrischen* Zustande. Henneberg hatte bereits vor längerer Zeit nachgewiesen, dass sich das spec. Gew. mancher Zirkone beim Glühen verändert, wobei die bekannte Feuererscheinung eintritt, die man namentlich beim Glühen von Zirkonerde, von phosphorsaurer Magnesia von Gadolinit u. s. w. wahrnehmen kann und die in einer Veränderung des pyrischen Zustandes dieser Substanzen mit Erhöhung ihres spec. Gew. besteht.

Obgleich Henneberg's Angaben von Svanberg widersprochen wurden, so sind sie doch neuerdings wieder durch Damour bestätigt worden (Instit. 1864, 17). Danach ergab sich, dass zwei Zirkone, von denen der Eine das spec. Gew. von 4,183, der andere das von 4,067 besass, bei der Analyse der Formel $\dot{Z}r_2\ddot{S}i$ entsprachen. In dunkler Rothglühhitze erlitten sie keine Veränderung, weder im Gewichte noch in der Dichte; erhitzte man sie aber zum Hellrothglühen, so erhöhte sich ihre Dichte um $^1/_{12}$ bis $^1/_{16}$, ohne wesentliche Aenderung des Gewichtes. Ueber denselben Gegenstand hat auch Church Versuche angestellt (Chem. Centralbl. 1865, 432).

Hiernach erlitten Zirkone beim Glühen folgende Veränderungen des spec. Gew.:

	vor dem Glühen	nach dem Glühen
Zirkon, N. Carolina	4,515	4,540
„ Laurvig	4,658	4,707
„ Fredrikswärn	4,489	4,638
„ „	4,395	4,438

Es schwankt also das spec. Gew. der ächten Zirkone nach dem Glühen nur zwischen den Zahlen 4,438 und 4,707. Diese Differenz ist nicht grösser als sie häufig bei krystallisirten Mineralien vorkommt und theils durch fremdartige Beimengungen, theils durch Höhlungen bewirkt wird.

Wir hätten also gefunden, dass die Schwankungen des spec. Gew. der Zirkone theils von einem verschiedenen Gehalte von Kieselerde, wie beim Auerbachite, theils von ihrem verschiedenen pyrischen Zustande bewirkt werden und dass man desshalb nicht nöthig habe, neben der Zirkonerde die Existenz einer besonderen Erde, der Norerde, anzunehmen.

---

2) Specifisches Gewicht der Zirkonerde.

Wir besitzen folgende Bestimmungen des spec. Gew. der Zirkonerde:

a) 4,30 Berzelius,
b) 4,90 Berlin,
c) 4,90 „
d) 5,50 Sjögren.

Es waren aber:

a) Zirkonerde aus Zirkon von Expailly, wahrscheinlich durch Glühen von Hydrat dargestellt.

b) Zirkonerde aus Katapleiit, durch Glühen des Oxalats dargestellt.

c) Zirkonerde aus Zirkon von Fredrikswärn durch Glühen des Oxalats dargestellt.

d) Zirkonerde aus Katapleiit, aus Oxalat.

Woher kommen nun diese grossen Differenzen im spec. Gew. der Zirkonerde?

Nach meinen Beobachtungen ist der Grund davon in der verschiedenen Darstellungsweise und in der verschiedenen

Reinheit der Zirkonerde zu suchen; denn man kann ganz nach Belieben Zirkonerde darstellen, deren spec. Gew. zwischen den Zahlen 4,30 und 5,45 schwankt.

Wenn man salzsaure Zirkonerde durch Ammoniak fällt, das Hydrat blos oberflächlich auswäscht und dann über der Lampe glüht, erhält man eine Zirkonerde, deren spec. Gew. blos 4,30 beträgt. Es ist diess die von Berzelius angegebene Zahl. Der Grund, wesshalb das spec. Gew. dieser Zirkonerde so niedrig ist, besteht darin, dass beim Fällen von Salzen der Zirkonerde mit Ammoniak, basisches Salz abgeschieden wird, welches sich erst nach längerem Waschen auf dem Filter in Hydrat umwandelt. Wenn daher das Auswaschen nicht so lange fortgesetzt wird, bis das ablaufende Wasser keine Spur der Säure des angewandten Zirkonsalzes mehr enthält, so bleibt nach dem Glühen über der Lampe eine Zirkonerde zurück, der noch basisches Salz beigemengt ist und die desshalb ein viel niedrigeres spec. Gew. hat, als ganz reine Zirkonerde.

Eine Zirkonerde mit dem spec. Gew. von 4,85 wurde erhalten, als man die nach nachstehender Methode bereitete salzsaure Zirkonerde durch Ammoniak fällte, den Niederschlag so lange auswusch, als das Waschwasser noch von Silbersalzen getrübt wurde und das Hydrat über der Lampe glühte. Der Grund, wesshalb das spec. Gew. dieser Zirkonerde noch zu niedrig war, lag darin, dass diese Zirkonerde in 100 Theilen noch 0,80 Theile Thonerde und 0,20 Theile Eisenoxyd enthielt. Solche fremdartige Beimengungen vermindern das spec. Gew. der Zirkonerde nicht blos im Verhältniss ihrer Quantität, sondern besonders dadurch, dass sie das vollkommene Schwinden der Zirkonerde beim Glühen verhindern.

Wenn man dagegen dieselbe salzsaure Zirkonerde, die zu vorstehenden Untersuchungen verwandt wurde, durch eine abgepasste Menge von oxalsaurem Ammoniak fällte, den Niederschlag auswusch und glühte, so erhielt man jetzt ganz reine Zirkonerde, da die Thonerde und das Eisenoxyd vollständig in Lösung blieben und die dem Niederschlag noch beigemengte basisch kleesaure Zirkonerde durch das Glühen

zerstört wurde. Solche ganz reine Zirkonerde bildete nach dem Glühen weisse, durchscheinende Stücke von lebhaftem Perlglanz. Ihr spec. Gew. war sehr constant und schwankte nur in sehr engen Gränzen um die Zahl 5,45, denn dasselbe betrug:

a) 5,47
b) 5,45
c) 5,43
Im Mittel 5,45.

3) Darstellung von Zirkonerde.

Wenn man grössere Mengen von Zirkon zur Darstellung von Zirkonerde in Arbeit zu nehmen hat, wie diess bei diesen Untersuchungen der Fall war, zu denen ein halbes Pfund Zirkone vom Ilmengebirge verwandt würden, so stösst man auf eine erste Schwierigkeit. Dieselbe besteht nämlich in einer zweckmässigen Wahl der Schmelzgefässe zum Aufschliessen des Zirkons. Platintiegel und Thongefässe lassen sich dabei nicht anwenden und über eiserne Tiegel kann man nicht immer disponiren. Es wurden daher Tiegel aus Kohle verwendet. Man bereitete dieselben auf die Weise, dass man Koakspulver mit Zucker in eisernen Formen stark glühte. Diese Kohlentiegel wurden in grössere hessische Tiegel gesetzt und die Zwischenräume mit Kohlenpulver ausgefüllt. Die Zirkone wurden in einem eisernen Mörser zu sehr feinem Pulver zerstossen, gebeutelt, mit 3 Theilen trockenem kohlensauren Natron gemischt und das Gemisch in jenen Kohlentiegeln in einer gut ziehenden Esse einer sehr starken Hitze ausgesetzt. Nach dem Schmelzen fand sich, dass sich ein Theil der Schmelze in die Kohle gezogen hatte. Man pulverisirte daher die Schmelze zusammen mit den Kohlentiegeln und kochte die kohlige Masse zuerst so lange mit Wasser aus, als sich dabei noch kieselsaures Natron löste. Ungelöst blieb dabei eine Verbindung von Zirkonerde mit Natron. Diese Verbindung wird von Salzsäure sehr wenig angegriffen, dagegen wird sie von Schwefelsäure vollständig zersetzt, wenn man sie mit einem Gemenge von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser so weit eindampft, bis die über-

schüssige Säure anfängt zu verdampfen. Man setzt jetzt zu der sauren Masse eine hinreichende Menge Wasser und filtrirt. Die klare Lösung der schwefelsauren Zirkonerde fällt man durch überschüssige Aetznatronlauge und löst das Hydrat der Zirkonerde noch im feuchten Zustand in Salzsäure. Diese unreine salzsaure Zirkonerde vermischt man mit so viel Wasser, dass 100 Theile Flüssigkeit 1 Theil Zirkonerde enthalten, setzt zu dieser Lösung auf 1 Theil Zirkonerde 4 Theile krystallisirtes unterschwefligsaures Natron und bringt die Flüssigkeit zum Kochen. Dabei wird alle Zirkonerde als unterschwefligsaure Zirkonerde abgeschieden, während das Eisen gelöst bleibt.

Die unterschwefligsaure Zirkonerde bildet ein weisses Pulver, das sich sehr leicht auswaschen lässt. Dieses Auswaschen muss jetzt sehr sorgfältig vorgenommen und so lange fortgesetzt werden, als Reagentien noch die geringste Spur von Eisen anzeigen. Hierauf nehme man die noch feuchte unterschwefligsaure Zirkonerde vom Filter und löse sie in erwärmter verdünnter Salzsäure. Dabei entwickelt sich schweflige Säure, ausserdem scheidet sich viel Schwefel ab. Man muss daher die Lösung der salzsauren Zirkonerde so lange erwärmen, bis sich der Schwefel zu festen Klumpen zusammengeballt hat und bis die Lösung ganz klar geworden ist, worauf man sie leicht filtriren kann. Man hat jetzt eine Lösung von salzsaurer Zirkonerde vor sich, die zu weiterer Darstellung von Verbindungen der Zirkonerde verwandt werden kann.

---

4) Zusammensetzung der Sulfate von Niederschlägen, die durch fractionirte Fällungen von salzsaurer Zirkonerde durch oxalsaures Ammoniumoxyd erhalten wurden.

Svanberg hatte gefunden, dass durch fractionirte Fällungen von salzsaurer Zirkonerde durch Oxalsäure Niederschläge entstanden, deren Basen mit Schwefelsäure Salze von sehr verschiedener quantitativer Zusammensetzung gaben, indem das Atom-Gew. dieser Basen zwischen den Zahlen 316 und 440 schwankte. Ich habe daher diese Versuche

wiederholt und dazu die wie vorstehend angegeben bereitete salzsaure Zirkonerde verwendet.

Man verdünnte die Auflösung der salzsauren Zirkonerde so weit, dass in 100 Theilen Lösung 1 Theil Zirkonerde enthalten war und setzte zu dieser Lösung nach und nach eine Auflösung von 2 Theilen krystallisirtem oxalsauren Ammoniumoxyd in 25 Theilen Wasser.

Unter diesen Umständen verhielt sich die salzsaure Zirkonerde gegen das oxalsaure Ammoniumoxyd genau so, wie diess Berlin angegeben hat. Jeder Tropfen des Fällungsmittels brachte in der Lösung der Zirkonerde eine Trübung hervor, die anfänglich beim Umrühren vollständig verschwand, bei mehr Zusatz des Fällungsmittels bildete sich nach und nach ein bleibender Niederschlag, der aber, nachdem die ganze Quantität des oxalsauren Ammoniumoxyds zugesetzt worden war, wieder vollständig verschwand. Sehr schnell trübte sich aber die Flüssigkeit von neuem und setzte nun nach und nach einen beträchtlichen Niederschlag ab. Man musste aber die Flüssigkeit wenigstens 24 Stunden stehen lassen, bis alle Abscheidung beendet war. Dieser Niederschlag bestand aus oxalsaurer Zirkonerde. Derselbe bildete einen etwas schleimigen Niederschlag, der auf dem Filter zusammenbackte und sich schwer auswaschen liess.

Bei dieser ersten Fällung erhielt man aus 100 Theilen Zirkonerde 41 Theile geglühte A-Zirkonerde. —

Die gelöst gebliebenen 59 Theile Zirkonerde wurden wieder in salzsaures Salz umgewandelt und ganz so behandelt, wie vorstehend. Man erhielt jetzt wieder ein Oxalat, das nach dem Glühen 29 Theile Zirkonerde von ganz ähnlicher Beschaffenheit wie die zuerst erhaltenen 41 Theile A-Zirkonerde hinterliess. In der Flüssigkeit waren jetzt noch 30 Theile B-Zirkonerde enthalten, die durch Ammoniak gefällt wurden.

Das äussere Ansehen und das spec. Gew. dieser Erden war folgendes:

Die A-Zirkonerde bildete weisse durchscheinende Stücke mit Perlglanz. Spec. Gew. 5,43—5,47.

Die B-Zirkonerde hatte ein ganz verschiedenes Ansehen.

Sie bildete braune Stücke mit glattem, glänzenden Bruch. Beim Zerreiben gab sie ein Pulver von bräunlich grauer Farbe. Ihr spec. Gew. betrug 4,49.

Man verwandelte beide Erden in Sulfat auf die Weise, dass man sie mit saurem schwefelsauren Natron, welches das beste Lösungsmittel für geglühte Zirkonerde ist, schmolz, das Salz in Wasser löste, durch Ammoniak fällte, das ausgewaschene Hydrat noch nass in Salzsäure löste und die überschüssige Säure durch vorsichtiges Erhitzen, wobei Glühhitze streng vermieden werden muss, verjagte. Es blieben dabei weisse Salze, von erdartigem Ansehen zurück. Man wog dieselben, löste sie in Wasser, schlug die Basen durch Ammoniak nieder, wusch dieselben so lange aus, als Barytsalze im Waschwasser noch die geringste Trübung bewirkten und glühte die Erden mit den Filtern. Hierbei gaben 100 Theile Sulfat:

mit A-Zirkonerde 42,45 p.C. Erden,
mit B-Zirkonerde 41,62 „ „

Um zu sehen, ob die Sättigungs-Capacität und das spec. Gew. dieser Erden bei einer nochmaligen Fällung durch kleesaures Ammoniumoxyd eine weitere Veränderung erleiden würden, löste man sowohl die A-Zirkonerde als die B-Zirkonerde nochmals in ihrem Aequivalente Salzsäure und fällte, ganz wie vorstehend, nochmals durch oxalsaures Ammoniumoxyd.

Die oxalsaure A-Zirkonerde hatte jetzt nach dem Glühen ein spec. Gew. von 5,47 und ihr Sulfat enthielt nun 42,92 p.C. Zirkonerde.

Die bei diesem Versuch durch Ammoniak gefällte B-Zirkonerde hatte nach dem Glühen ein spec. Gew. von 4,47 und ihr Sulfat enthielt 41,22 p.C. Basis.

Das Resultat dieser Versuche war daher, dass die Zirkonerde durch fractionirte Fällungen mit oxalsaurem Ammoniumoxyd in zwei verschiedene Erden, nämlich in A-Zirkonerde und in B-Zirkonerde gespalten werden könne. Die A-Zirkonerde hatte eine ganz weisse Farbe und ein spec. Gew., das bei 3 Proben zwischen den Zahlen 5,43 und 5,47 schwankte und im Mittel 5,45 betrug.

Ausserdem gab die A-Zirkonerde Sulfate, welche in 100 Theilen enthielten:

a) 42,45
b) 42,92
} A-Zirkonerde.

Die B-Zirkonerde dagegen hatte eine braune Farbe. Ihr spec. Gew. betrug 4,47—4,49 und ihr Sulfat enthielt in 100 Theilen:

a) 41,22
b) 41,62
} B-Zirkonerde.

Aus vorstehenden Versuchen folgt zuvörderst, dass die A-Zirkonerde als reine Zirkonerde betrachtet werden kann, denn ihr Sulfat hat eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie das Sulfat der Zirkonerde, das aus krystallisirter basischer salzsaurer Zirkonerde dargestellt worden war, und welches nach dem Atom-Gew. der Zirkonerde von 380 berechnet, in 100 Theilen 43,18 Theile Zirkonerde enthält. Namentlich differirten die oben aus dem Sulfate der A-Zirkonerde abgeschiedenen 42,92 p.C. Zirkonerde nur um 0,26 p.C. von der berechneten Quantität.

Was dagegen die B-Zirkonerde anbelangt, so unterscheidet sie sich sowohl durch ihre braune Farbe, als durch einen geringeren Gehalt des Sulfats an Basis von der reinen Zirkonerde. Diese Quantität beträgt nämlich nur 41,42 p.C. gegen 43,18 p.C. im Sulfate der reinen Zirkonerde.

In Betreff der B-Zirkonerde war aber zuvörderst zu untersuchen, ob dieselbe nicht vielleicht noch geringe Mengen von Eisenoxyd und Thonerde enthalten dürfte, die der Zirkonerde stets sehr hartnäckig anhängen, obgleich dieselbe durch überschüssige Aetznatronlauge und durch unterschwefligsaures Natron gefällt worden war.

Man verwandelte demnach 100 Theile B-Zirkonerde in Hydrat, löste dasselbe in seinem Aequivalente Salzsäure, kochte diese Lösung mit überschüssigen Krystallen von schwefelsaurem Kali und wusch die $^1/_6$ schwefelsaure Zirkonerde mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gefällt und dabei 18,5 Theile geglühter Niederschlag erhalten. Man schmolz letzteren mit *Kalihydrat*, löste die Schmelze in Wasser und filtrirte. In der

Lösung brachte Salmiak einen Niederschlag von 8 Theilen Thonerde hervor.

Die mit Kalihydrat geschmolzene Erde wurde in Salzsäure gelöst und durch unterschwefligsaures Natron kochend gefällt. Man erhielt dabei 8,5 Theile Zirkonerde. In der Flüssigkeit war jetzt noch Eisenoxydul enthalten, das durch Ammoniak gefällt, nach dem Glühen 2,0 Theile Eisenoxyd gab.

Die B-Zirkonerde bestand demnach in 100 Theilen aus:

Zirkonerde	90,0
Thonerde	8,0
Eisenoxyd	2,0
	100,0

Dass diese in der B-Zirkonerde enthaltene Erde dasselbe Atom-Gew. hatte, wie die Zirkonerde und daher ebenfalls Zirkonerde war, ergiebt sich aus nachstehender Berechnung.

Die B-Zirkonerde gab ein Sulfat, das 41,22 p.C. Basis enthielt. Ausserdem wurden darin 8 p.C. Thonerde und 2 p.C. Eisenoxyd nachgewiesen. Diese letzteren verbinden sich aber mit folgenden Mengen Schwefelsäure:

8 Theile	Thonerde	erfordern	18,68	Schwefelsäure
2 „	Eisenoxyd	„	3,00	„
			21,68	

Da nun 100 Theile B-Zirkonerde 142,6 Theile Schwefelsäure aufnahmen, so bleibt für 90 Theile Zirkonerde 142,6 — 21,68 = 120,92 Theile Schwefelsäure, die mit jenen 90 Theilen Zirkonerde 210,92 Theile Sulfat gaben. Dieses Sulfat bestand demnach in 100 Theilen aus:

Zirkonerde	42,63
Schwefelsäure . . .	57,37
	100,00

Es ist diess also genau die Zusammensetzung des Sulfats der A-Zirkonerde oder der reinen Zirkonerde, wie wir es oben fanden, wo der Gehalt dieses Sulfats an Zirkonerde zwischen 42,45 und 42,92 p.C. schwankte und daher im Mittel 42,68 p.C. betrug.

Durch fractionirte Fällung der salzsauren Zirkonerde aus Zirkon vom Ilmengebirge mit oxalsaurem Ammoniumoxyd lässt sich mithin keine Norerde mit dem Atom-Gew. von 316 abscheiden.

5) Verhalten der salzsauren Zirkonerde gegen schwefelsaures Kali.

Eine Quantität der wie oben dargestellten salzsauren Zirkonerde aus Zirkonen vom Ilmengebirge, welche 100 Theile Zirkonerde enthielt, wurde mit überschüssigen Krystallen von schwefelsaurem Kali zum Kochen gebracht, der Niederschlag von $^1/_6$ schwefelsaurer Zirkonerde mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen und die abfiltrirte Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wog geglüht 18,36 Theile.

Man schmolz denselben mit Kalihydrat, fällte die Lösung mit Salmiak und erhielt dabei 2,40 Theile geglühte Thonerde.

Die mit Kalihydrat geschmolzene Erde wurde wieder in Salzsäure gelöst und nochmals durch schwefelsaures Kali gefällt. Es entstand dabei ein neuer Niederschlag von $^1/_6$ schwefelsaurer Zirkonerde.

In der Flüssigkeit waren jetzt nur noch 3,0 Theile eisenoxydhaltige Zirkonerde enthalten.

Auch aus diesen Versuchen folgt, dass in den Zirkonen vom Ilmengebirge keine Norerde enthalten sei, da diese Erde nach Svanberg die Eigenschaft haben soll, durch schwefelsaures Kali *nicht* gefällt zu werden.

Die Resultate vorstehender Versuche lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Das spec. Gew. der ächten Zirkone schwankt nur in den engen Gränzen von 4,438 und 4,707. Die angeblichen Zirkone von Marinpol mit dem spec. Gew. von 4,06—4,25 sind keine Zirkone, sondern Auerbachit. Andere Zirkone mit sehr niedrigem spec. Gew. sind pyrisch und erhöhen ihr spec. Gew. beim Glühen.

2) Reine Zirkonerde hat ein spec. Gew. von 5,45. Zirkonerde mit einem niedrigeren spec. Gew. ist nicht rein, sondern entweder durch basisches Salz oder durch Thonerde verunreinigt.

3) Durch fractionirte Fällung von salzsaurer Zirkonerde aus Zirkonen vom Ilmengebirge mit oxalsaurem Ammoniumoxyd lässt sich dieselbe nicht in Erden zerlegen, deren Atom-

Gew. zwischen den Zahlen 316 und 440 schwankt. Sowohl die durch abgepasste Mengen von oxalsaurem Ammoniumoxyd gefällte, als auch die dabei gelöst bleibende Erde hat ein Atom-Gew., das nur sehr wenig von der Zahl 380 abweicht. Nur wenn die Zirkonerde stark mit Thonerde verunreinigt ist, hat die bei diesen Fällungen gelöst bleibende Erde ein niedrigeres Atom-Gew.

Da Berlin ein ganz gleiches Resultat auch mit Zirkonerde erhielt, die aus Katapleiit und Zirkonen von Fredrikswärn und Expailly abgeschieden worden war, so kann man wohl mit Sicherheit annehmen, dass Svanberg's Norerde gar nicht existirt.

XLII.

Ueber Scheidung der Zirkonerde von Titansäure und einigen anderen Substanzen, so wie wiederholte Prüfung des Aeschynits auf einen Gehalt an Zirkonerde.

Von

R. Hermann.

Bisher kannte man noch keine Methoden um Zirkonerde von Titansäure, Thorerde, Yttererde und den Cerbasen quantitativ zu trennen. Ich habe daher versucht, die Löslichkeit der oxalsauren Zirkonerde in oxalsaurem Ammoniumoxyd und die Unlöslichkeit der unterschwefligsauren Zirkonerde zu benutzen, um diese Probleme zu lösen.

1) Verhalten der oxalsauren Ammoniak-Zirkonerde gegen kohlensaures Ammoniumoxyd.

Man löste 10 Theile krystallisirte basisch salzsaure Zirkonerde ($\dot{Z}rZrCl + 9\dot{H}$) in 1000 Theilen Wasser und setzte dazu eine Auflösung von 20 Theilen krystallisirtem oxalsauren Ammoniumoxyd. Dabei entstand anfänglich eine Trübung, nachdem aber die ganze Quantität des Oxalats zugesetzt worden war, klärte sich die Flüssigkeit wieder vollständig auf. Man goss jetzt diese Lösung von oxalsaurer Ammoniak-Zirkonerde in eine concentrirte Lösung von kohlen-

saurem Ammoniumoxyd. Dabei blieb die Flüssigkeit ganz klar und setzte auch nach längerem Stehen keine Spur eines Niederschlags ab.

---

2) Verhalten der oxalsauren Ammoniak-Titansäure gegen kohlensaures Ammoniumoxyd.

Man löste Titansäure-Hydrat mit einem Gehalt von 10 Theilen reiner Titansäure in Salzsäure, vermischte die Lösung mit 2000 Theilen Wasser und setzte dazu eine Lösung von 40 Theilen krystallisirtem oxalsauren Ammoniumoxyd. Dabei entstanden ganz dieselben Erscheinungen wie bei der Anwendung von salzsaurer Zirkonerde. Anfänglich entstand eine Trübung durch Ausscheidung von oxalsaurer Titansäure. Nachdem aber die ganze Quantität des oxalsauren Ammoniumoxyds zugesetzt worden war, klärte sich die Flüssigkeit wieder vollständig. Man goss jetzt diese klare Lösung von oxalsaurer Ammoniak-Titansäure in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Dabei schied sich der grösste Theil der Titansäure als Hydrat ab. Dasselbe hinterliess nach dem Glühen 9,33 Theile Titansäure. In der Flüssigkeit waren daher nur 0,67 Theile Titansäure gelöst geblieben, die sich beim Kochen der Flüssigkeit vollständig abschieden.

---

3) Verhalten eines Gemenges von oxalsaurer Ammoniak-Titansäure und oxalsaurer Ammoniak-Zirkonerde gegen kohlensaures Ammoniumoxyd.

Da durch vorstehende Versuche nachgewiesen worden war, dass sich Lösungen von oxalsaurer Ammoniak-Titansäure und oxalsaurer Ammoniak-Zirkonerde gegen kohlensaures Ammoniumoxyd ganz verschieden verhielten, indem dabei die Titansäure fast vollständig gefällt wurde, während die Zirkonerde vollständig gelöst blieb, so versuchte man ein Gemenge beider Substanzen auf diese Weise zu scheiden.

Man vermischte eine salzsaure Lösung von 6 Theilen Titansaure und 5,39 Theilen Zirkonerde mit 2000 Theilen Wasser und setzte dazu eine Lösung von 40 Theilen krystallisirtem oxalsauren Ammoniumoxyd. Es entstand dabei *eine ganz* klare Lösung. Man goss dieselbe in eine concen-

trirte Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd. Dabei schied sich Titansäurehydrat ab, das geglüht 5,03 Titansäure hinterliess. Es waren daher 0,97 Theile Titansäure von der Zirkonerde zurückgehalten worden, um damit $^1/_6$ titansaure Zirkonerde ($\dot{Z}r_6\ddot{T}i$) zu bilden. Nach dem Eindampfen und Glühen des Rückstandes erhielt man 6,36 Theile $^1/_6$ titansaure Zirkonerde. Diese bestand aus:

$^1/_6$ titansaure Zirkonerde	Zirkonerde	5,21	
	Titansäure	1,15	6,18
Ausserdem	Titansäure	5,03	
		11,39	

Aus den ursprünglich angewandten 6 Theilen Titansäure und 5,39 Theilen Zirkonerde wurden daher durch vorstehende Methode erhalten: 6,18 Theile Titansäure und 5,21 Theile Zirkonerde. Die geringe Differenz von 0,18 Theilen Zirkonerde zu wenig und 0,18 Theile Titansäure zu viel kam daher, dass die Titansäure beim Fällen durch kohlensaures Ammoniumoxyd eine geringe Menge Zirkonerde mit niedergerissen hatte.

Man kann also Titansäure und Zirkonerde durch Fällen ihrer Lösung in oxalsaurem Ammoniumoxyd durch kohlensaures Ammoniumoxyd scheiden, hat aber dabei zu berücksichtigen, dass jenes Gemenge dabei in Titansäure und $^1/_6$ titansaure Zirkonerde zerfällt. Aus letzterer Verbindung kann man die Zirkonerde leicht in reinem Zustande darstellen, indem man ihre Lösung in Salzsäure der Krystallisation unterwirft, wobei reine basisch salzsaure Zirkonerde krystallisirt, während die Titansäure vollständig in der sauren Mutterlauge gelöst bleibt.

---

4) Trennung der Zirkonerde von der Thorerde.

Zirkonerde lässt sich von Thorerde trennen, wenn man eine Auflösung dieser Erden in Salzsäure mit überschüssigem kleesauren Ammoniumoxyd versetzt. Dabei wird die Thorerde als kleesaure Thorerde gefällt, während die Zirkonerde in Lösung bleibt und nach dem Abfiltriren der kleesauren Thorerde durch Ammoniak gefällt werden kann.

Man bereitete eine Lösung von 5 Theilen Thorerde und

5,39 Theilen Zirkonerde in Salzsäure, verdünnte mit 2000 Theilen Wasser und vermischte diese Lösung mit einer Auflösung von 40 Theilen krystallisirtem oxalsauren Ammoniumoxyd. Dabei bildete sich ein bleibender Niederschlag von oxalsaurer Thorerde. In der filtrirten Flüssigkeit brachte jetzt Ammoniak einen Niederschlag von Zirkonerdehydrat hervor, der nach dem Glühen 5,32 Theile Zirkonerde hinterliess. Man erhielt auf diese Weise aus 5 Theilen Thorerde und 5,39 Theilen Zirkonerde:

Zirkonerde	5,32
Thorerde	5,07
	10,39

---

5) Trennung der Zirkonerde von den Cerbasen, der Yttererde und dem Eisenoxyde.

Die Scheidung der Zirkonerde von den genannten Substanzen erfolgt ganz vollständig durch Kochen ihrer Lösung mit unterschwefligsaurem Natron, vorausgesetzt, dass die Lösung so weit mit Wasser verdünnt wurde, dass sich dabei keine unterschwefligsauren Cerbasen ausscheiden können. Da letztere ungefähr 60 Theile Wasser zur Lösung erfordern, so ist es nöthig, obige Lösung so weit zu verdünnen, dass auf 1 Theil der Oxyde 100 Theile Wasser kommen. Man versetze hierauf diese Lösung auf 1 Theil der Oxyde mit 4 Theilen krystallisirtem unterschwefligsauren Natron und bringe zum Kochen. Dabei scheidet sich unterschwefligsaure Zirkonerde ab, die in Wasser ganz unlöslich ist und leicht ausgewaschen werden kann. Nach dem Glühen dieses Niederschlags bleibt Zirkonerde zurück. Man schmelze dieselbe mit saurem schwefelsauren Ammoniak, löse das Salz in Wasser und fälle die Zirkonerde aus dieser Lösung durch Ammoniak. Wenn den genannten Oxyden auch Titansäure und Thorerde beigemengt waren, so werden diese zusammen mit der Zirkonerde durch das unterschwefligsaure Natron gefällt und können dann durch das nachstehend angegebene Verfahren von der Zirkonerde geschieden werden.

In der gekochten Flüssigkeit sind jetzt blos noch die *Cerbasen*, die Yttererde und Eisenoxydul enthalten. Man

fälle sie durch Ammoniak und scheide sie nach den bereits hinreichend bekannten Methoden.

6) Trennung von Zirkonerde, Titansäure, Thorerde, Cerbasen, Yttererde und Eisenoxyd.

Vorstehend wurde bereits erwähnt, dass beim Kochen einer Lösung der genannten Substanzen mit unterschwefligsaurem Natron Zirkonerde, Titansäure und Thorerde gefällt werden, während Cerbasen, Yttererde und Eisenoxydul gelöst bleiben. Hat man daher ein solches Gemenge unter der Hand, so ist zuerst zu berücksichtigen, dass die Thorerde durch unterschwefligsaures Natron nicht vollständig gefällt wird. Es bleiben dabei 1 Theil Thorerde in ungefähr 1200 Theilen Flüssigkeit gelöst. Diese gelöst gebliebene Thorerde muss daher jedesmal durch eine eigene Analyse mit abgewogenen Mengen der gefundenen Bestandtheile controlirt und dann der durch das unterschwefligsaure Natron abgeschiedenen Menge hinzugerechnet werden.

Was nun die Zerlegung des abgeschiedenen Gemenges von Zirkonerde, Titansäure und Thorerde anbelangt, so kann sie wie folgt ausgeführt werden.

Man nehme den durch das Kochen mit unterschwefligsaurem Natron bewirkten Niederschlag noch nass vom Filter, löse ihn in Salzsäure, filtrire vom abgeschiedenen Schwefel ab und verdampfe die Lösung im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups. Diesen durch das Eindampfen so viel wie möglich von der überschüssigen Salzsäure befreiten Rückstand löse man in Wasser und vermische diese Lösung auf 1 Theil der Oxyde mit 4 Theilen krystallisirtem oxalsauren Ammoniumoxyd. Dabei wird die Thorerde als oxalsaure Thorerde abgeschieden.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit giesse man in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd. Dabei scheidet sich der grösste Theil der Titansäure als Hydrat ab.

Die von der Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft, der Rückstand ausgeglüht. Dabei bleibt $^1/_6$ titansaure Zirkonerde ($\dot{Z}r_6\ddot{T}i$) zurück, deren Gehalt an reiner Zirkonerde aus der Titansäure berechnet werden kann.

7) Wiederholte Prüfung des Aeschynits auf einen Gehalt an Zirkonerde, sowie Abscheidung der Thorerde aus diesem Minerale.

Obgleich ich bei meinen zahlreichen Analysen des Aeschynit's stets einen möglichen Gehalt von Zirkonerde in diesem Minerale im Auge behielt, so blieben doch in dieser Beziehung noch einige Zweifel übrig, die erst gehoben werden konnten, nachdem eine zuverlässige Methode gefunden war, um Titansäure von Zirkonerde zu scheiden.

Ich habe daher den Aeschynit zum 5. Mal analysirt und dabei vorstehend angegebene Methoden benutzt.

Das Mineral wurde wiederholt mit saurem schwefelsauren Kali zum klaren Fluss gebracht und das Salz mit warmem Wasser ausgezogen. Dabei blieben Ilmensäure und eine geringe Menge niobiger Säure ungelöst, die auf bekannte Weise geschieden wurden. Die Lösung der schwefelsauren Salze wurde durch Ammoniak gefällt.

In der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit war nur noch eine geringe Menge Kalk enthalten.

Der Ammoniak-Niederschlag wurde noch nass vom Filter genommen, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung auf 1 Theil der Oxyde mit 100 Theilen Wasser verdünnt, mit 4 Theilen krystallisirtem unterschwefligsauren Natron versetzt und zum Kochen gebracht.

Dadurch wurden Titansäure und der grösste Theil der Thorerde gefällt. Hätte der Aeschynit Zirkonerde enthalten, so müsste ihre ganze Quantität ebenfalls in diesem Niederschlage enthalten sein.

Man glühte diesen durch das unterschwefligsaure Natron bewirkten Niederschlag, löste ihn durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und schlug durch Ammoniak nieder. Die noch nassen Hydrate wurden in möglichst wenig Salzsäure gelöst und diese Lösung auf 1 Theil der Oxyde mit 100 Theilen Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 4 Theilen krystallisirtem kleesauren Ammoniumoxyd versetzt. Dadurch entstand ein reichlicher Niederschlag von *kleesaurer* Thorerde. Derselbe betrug zusammen mit dem,

welcher beim Fällen durch unterschwefligsaures Natron gelöst geblieben war 22,57 p.C.

Die von der kleesauren Thorerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd vermischt. Dabei blieb die Flüssigkeit im ersten Augenblicke ganz klar, nach und nach wurde sie opalisirend, hierauf schieden sich durchscheinende Flocken von Titansäurehydrat ab und erst nach einigen Stunden war diese Ausscheidung beendet. Man filtrirte jetzt die Flüssigkeit und brachte sie zum Kochen. Dabei trübte sie sich von Neuem. Der Niederschlag war aber sehr gering und betrug nur 1,60 p.C.

Dieser Niederschlag bestand aus reiner Titansäure und enthielt keine Spur weder von Zirkonerde, noch von Thorerde. Nach dem Lösen in Salzsäure erhielt man nämlich mit Gallusgerbsäure einen ziegelrothen Niederschlag. Nach dem Verdunsten blieb ein gelber Syrup, der nicht krystallisirte, sondern zu einem Extract mit runzliger Oberfläche austrocknete. In Sulfat umgewandelt, blieb nach dem Verdunsten der Lösung ein saurer Rückstand, der sich klar in wenig Wasser löste, diese concentrirte Lösung gab beim Erwärmen keine Spur von Krystallen von schwefelsaurer Thorerde. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser trübte sich diese Lösung beim Kochen und setzte ihren ganzen Gehalt an Oxyd in Form eines weissen Pulvers ab, das aus reiner $^1/_6$ schwefelsaurer Titansäure bestand. Hierdurch ist erwiesen, dass der Aeschynit keine Spur von Zirkonerde enthält.

Aus der von dem Niederschlage durch unterschwefligsaures Natron abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Ammoniak ein Niederschlag erhalten, der aus einem Gemenge von Cerbasen, Yttererde und Eisenoxyd bestand, gemengt mit der geringen Menge von Thorerde, die als unterschwefligsaure Thorerde gelöst geblieben war und durch einen besonderen Versuch bestimmt wurde. Die anderen Substanzen wurden auf bekannte Weise geschieden.

Als Resultat dieser 5. Analyse des Aeschynit's wurde erhalten:

		Sauerstoff	
Ilmensäure	30,16	6,26	
Niobige Säure	3,43		
Titansäure	16,12	6,33	
Thorerde	22,57	2,74	
Ceroxydul, Didymoxyd, Lanthanoxyd	14,36	2,13	7,56.
Yttererde	4,30	0,85	
Eisenoxydul	5,58	1,23	
Kalk	2,16	0,61	
Glühverlust	1,50		
	100,18		

Meine 4. Analyse des Aeschynits hatte ergeben:

Ilmensäure	29,00	5,40	6,01
Niobige Säure	3,30	0,61	
Titansäure	15,05	—	5,97
Thorerde	22,91	2,77	
(Ċe L̇a Ḋi)	15,96	2,32	
Yttererde	5,30	1,05	7,89
Eisenoxydul	6,00	1,33	
Kalk	1,50	0,42	
Glühverlust	1,70		
	100,72		

Aus diesen übereinstimmenden Analysen ergiebt sich aber, dass sich die Sauerstoff-Proportion von $\dot{R} : \ddot{T}i : (\ddot{F}l\ddot{N}b)$ wie 8 : 6 : 6 verhält, dass mithin der Aeschynit nach der Formel $3\,\dot{R}_2\ddot{T}i + 2\,\dot{R}\ddot{F}l$ zusammengesetzt sei. Es ist diess dieselbe Formel, die auch dem Euxenite zukommt. Aeschynit und Euxenit haben daher gleiche Form und gleiche stöchiometrische Constitution.

Vorstehend angegebene Methode der Analyse des Aeschynits giebt auch das Verfahren an die Hand, um aus diesem Minerale, ausser der Ilmensäure, auch die Thorerde abzuscheiden, in dem Falle, wo man sich zu diesem Zwecke weder Thorit, Orangit oder Monazit verschaffen kann. Von allen diesen Mineralien ist der Aeschynit dasjenige, welches sich in der Natur in grösserer Menge vorfindet. Im Ilmengebirge giebt es Punkte, wo der Aeschynit dem Granite so reichlich beigemengt ist, dass man denselben mit geringer Mühe und in grosser Menge sammeln kann.

XLIII.

Ueber die Zusammensetzung des Tschewkinits.

Von

R. Hermann.

Der *Tschewkinit* wurde bekanntlich von G. Rose entdeckt. Er findet sich sehr selten im Ilmengebirge. Bis jetzt sind mit Sicherheit nur 2 Exemplare bekannt. Das Eine ist das von G. Rose beschriebene; das Zweite fand ich in einer Sammlung in Slatoust und theilte dasselbe mit Dr. Auerbach. Dagegen bezeichnet man sehr häufig als Tschewkinit ein Mineral, welches Uralorthit ist.

Nach der Untersuchung von H. Rose bestand der Tschewkinit aus:

Kieselsäure	21,04
Titansäure	20,17
Eisenoxydul	11,21
(Ċe, L̇a, Ḋi)	45,09
Manganoxydul . . .	0,53
Kalk	3,50
Talkerde	0,22
Kali	0,12
	101,88

Da in den Mineralien des Ilmengebirges die Ceritoxyde gewöhnlich von Thorerde begleitet werden, so habe ich den Tschewkinit auf einen Gehalt von Thorerde geprüft und dabei 20,91 p.C. Thorerde in diesem Minerale gefunden. Ausserdem war der Oxydationsgrad des Eisens näher zu bestimmen. Man konnte diess leicht ausführen, da der ungeglühte Tschewkinit von Salzsäure leicht zersetzt wird. Man löste ihn daher in einer Atmosphäre von Kohlensäure in Salzsäure und bestimmte den Gehalt dieser Lösung an Eisenoxydul durch Titriren mit Uebermangansäure. Man erhielt dabei aus 100 Theilen Tschewkinit:

Eisenoxydul	8,44
Eisenoxyd	0,92
	9,36

Man kann daher annehmen, dass das Mineral ursprünglich blos Eisenoxydul enthielt.

Ausserdem fand ich im Tschewkinit 2,50 p.C. Uranoxydul, 3,45 p.C. Yttererde und blos 16,07 p.C. Titansäure.

Es könnte vielleicht auffallen, dass sich H. Rose, dem wir so viele genaue Analysen von Mineralien verdanken, welche Titansäure enthalten, bei der Untersuchung des Tschewkinits um 4,9 p.C. Titansäure geirrt haben sollte. Dazu muss ich aber bemerken, dass man Titansäure aus Lösungen, die gleichzeitig Thorerde enthalten, nicht durch schwefelsaures Kali und Auflösen des Doppelsalzes der Thorerde in Wasser, abscheiden kann, ohne dass dabei eine in Wasser unlösliche Verbindung von Titansäure mit Thorerde entsteht. Diess ist offenbar der Grund, wesshalb H. Rose zu viel Titansäure erhielt. Solche Titansäure muss als Hydrat in möglichst wenig Salzsäure gelöst werden, worauf man die beigemengte Thorerde durch überschüssiges oxalsaures Ammoniumoxyd abscheiden kann.

Nach der Correction für Titansäure und Thorerde, würde H. Rose's Analyse des Tschewkinits ergeben haben:

Kieselsäure	21,04
Titansäure	16,07
Thorerde	20,91
(Ċe, L̇a, Ḋi)	28,28
Eisenoxydul	11,21
Manganoxydul . . .	0,53
Kalk	3,50
Talkerde	0,22
Kali	0,12
	101,88

Ausserdem sind aber vom Eisenoxydul noch 2,50 p.C. Uranoxydul und von den Cerbasen noch 3,45 p.C. Yttererde abzuziehen. H. Rose's Analyse giebt dann:

		Sauerstoff		Gef.	Angenommen
Kieselsäure . .	21,04	10,92		2	2
Titansäure . . .	16,07	6,38			
Thorerde . . .	20,91	2,54			
(Ċe, L̇a, Ḋi) . .	24,83	3,61			
Yttererde . . .	3,45	0,68			
Eisenoxydul . .	8,71	1,93	16,82	3,08	3,00
Uranoxydul . .	2,50	0,28			
Manganoxydul .	0,53	0,19			
Kalk	3,50	1,10			
Talkerde . . .	0,22	0,09			
Kali	0,12	0,02			
	101,88				

Der von mir untersuchte Tschewkinit bildete eine amorphe mit Granit verwachsene Masse, von schwärzer Farbe. Bruch ausgezeichnet glatt und flachmuschlig. Stark glänzend, von Glasglanz. Undurchsichtig. Pulver dunkelbraun. H. 5,5. Spec. Gew. 4,55.

Für sich erhitzt schwoll das Mineral, unter Erglühen, etwas auf und schmolz an den Kanten zu einem schwarzen Glase. Im Kolben erhitzt gab das Mineral eine geringe Menge Wasser. Mit Borax entstand in der äusseren Flamme ein bräunlichgelbes Glas, das in der inneren Flamme lichter wurde.

Von Salzsäure wurde das ungeglühte Mineral leicht zersetzt. Es entstand eine grasgrüne Lösung, die beim Eindampfen gelb wurde und gelatinirte.

Der Gang der Analyse war folgender:

Man löste das ungeglühte Mineral in Salzsäure und verdampfte im Wasserbade bis zur Abscheidung der Kieselsäure.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde durch Ammoniak gefällt. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab mit kleesaurem Ammoniumoxyd einen Niederschlag von kleesaurem Manganoxydul und kleesaurem Kalk.

Nach dem Verdunsten der von dem Kalke abfiltrirten Flüssigkeit und Glühen der Salzmasse blieb nur eine Spur eines Rückstandes von Talkerde und Kalisalzen, die wegen zu geringer Menge nicht weiter geschieden werden konnten.

Der Ammoniak-Niederschlag wurde noch nass vom Filter genommen, in wenig Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit auf 1 Theil Oxyd mit 100 Theilen Wasser verdünnt und mit 4 Theilen krystallisirtem unterschwefligsauren Natron versetzt und gekocht. Dabei bildete sich ein reichlicher Niederschlag von unterschwefligsaurer Thorerde und Titansäure. Man glühte diesen Niederschlag, schmolz ihn mit saurem schwefelsauren Kali, löste das Salz in Wasser und fällte mit Ammoniak. Diese Hydrate löste man noch nass in wenig Salzsäure und verdünnte die Lösung auf 1 Theil der Oxyde mit 100 Theilen Wasser und versetzte die Lösung mit einer Auflösung von 4 Theilen krystallisirtem oxalsauren Ammoniumoxyd. Dabei entstand ein reichlicher Niederschlag von kleesaurer Thorerde. Derselbe betrug nach Hinzurechnung

der beim Fällen mit unterschwefligsaurem Natron gelöst gebliebenen Thorerde 20,91 p.C.

Die von der kleesauren Thorerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd gegossen. Dabei schied sich nach und nach Titansäurehydrat ab. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde gekocht. Dabei trübte sich die Flüssigkeit von neuem, unter Ausscheidung einer geringen Menge weisser Flocken. Dieselben wurden auf einen Gehalt an Zirkonerde geprüft, indem man sie in Salzsäure löste und die Lösung verdampfte. Dabei blieb ein gelber Syrup der *nicht* krystallisirte. Die verdünnte Lösung gab mit Gallusgerbsäure einen ziegelrothen Niederschlag und wurde durch Kochen vollständig gefällt. Der Tschewkinit enthält mithin keine Spur von Zirkonerde. Die ganze Quantität der Titansäure, die man auf diese Weise erhielt, betrug 16,07 p.C.

Die von dem durch unterschwefligsaures Natron bewirkten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, wurde durch Ammoniak gefällt. Dieser Niederschlag bestand aus Cerbasen, Yttererde, Eisenoxydul und Uranoxyd, die auf bekannte Weise geschieden wurden.

Als Resultat dieser Analyse des Tschewkinits wurden erhalten:

		Sauerstoff		Gef.	Angenommen
Kieselsäure . .	20,68	10,74		2	2
Titansäure . . .	16,07	6,38			
Thorerde . . .	20,91	2,54			
(Ce, La, Di) . .	22,80	3,31			
Yttererde . . .	3,45	0,68	16,32	3,03	3,00
Eisenoxydul . .	9,17	2,05			
Manganoxydul .	0,75	0,16			
Uranoxydul . .	2,50	0,28			
Kalk	3,25	0,92			
Glühverlust . .	0,42				
	100,00				

Es fragt sich jetzt: Zu welcher Mineral-Gruppe gehört der Tschewkinit? Die Beantwortung dieser Frage ist deshalb schwieriger, weil der Tschewkinit bisher noch nicht in Krystallen gefunden wurde, sondern nur amorph vorkam. *Vor allem* wäre daher zu untersuchen: Welche Rolle spielt

die Titansäure im Tschewkinit? Diese Säure und einige ihrer Verbindungen haben nämlich die Eigenthümlichkeit, dass sie eine sehr verschiedene Rolle spielen können, nämlich eine isomorphe, heteromere und polymer-isomorphe.

Eine mit der Kieselsäure isomorphe Rolle spielt die Titansäure z. B. im Aeschynit und im Wöhlerit, die gleiche Form haben und deren Mischung durch die Formel $\dot{R}_2\ddot{R} + n\dot{R}\ddot{R}$ ausgedrückt werden kann. Im Aeschynit ist $\ddot{R} = \ddot{T}i$, im Wöhlerit dagegen $= \ddot{S}i$. Eine heteromere Rolle spielt das Molekül $\dot{R}\ddot{T}i$ im Titaneisen und im Schorlamit. Im Titaneisen besteht dieses Molekül aus $\dot{F}e\ddot{T}i$ und krystallisirt in der Form des Eisenglanzes. Es kann daher auch mit Eisenglanz zusammenkrystallisiren und bildet dann das nach der Formel $\dot{F}e\ddot{T}i + n\ddot{F}e$ zusammengesetzte Titaneisen. Im Schorlamit und Iwaarit dagegen besteht das Molekül $\dot{R}\ddot{T}i$ aus $\dot{C}a\ddot{T}i$, mithin aus Perowskit. Der Perowskit aber hat die Form des Granats und kann daher mit demselben krystallisiren; die genannten Mineralien haben daher die gemeinsame Formel $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n\dot{C}a\ddot{T}i$.

Eine polymer-isomorphe Rolle spielt die Titansäure endlich in Mineralien von der Form des Titanits und Orthits. In diesen Mineralien tritt die Titansäure als Basis auf und vertritt sowohl $\dot{R}$ als $\ddot{R}$ und zwar in den Proportionen von $\ddot{T}i = 2\dot{R}$ und $3\ddot{T}i = 2\ddot{R}$.

Die Folge dieser Vertretung ist die Gleichheit der Form von Yttrotitanit und Titanit und von Mosandrit und Orthit. Die Formeln dieser Mineralien werden dann:

Titanit	$(\dot{C}a\ddot{T}i)_3\ddot{S}i$	Form des Titanits
Yttrotitanit	$(\dot{R}\ddot{R}\ddot{T}i)_3\ddot{S}i$	
Orthit	$(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n\dot{H}$	Form des Orthits und Epidots
Mosandrit	$(\dot{R}\ddot{T}i)_2\ddot{S}i + n\dot{H}$	

Von allen diesen Fällen ist nur die des Titanits auf den Tschewkinit anwendbar. Die Titansäure spielt mithin im Tschewkinit die Rolle einer Basis und vertritt 2 Atome $\dot{R}$. Die Formel des Tschewkinits wird daher $(\dot{R}\ddot{T}i)_3\ddot{S}i$. Diese Formel erfordert, dass die Summe der Sauerstoff-Atome der Kieselsäure zu der von $\dot{R} + \ddot{T}i$ sich wie 2 : 3 verhalte, was

mit obigen Analysen genau übereinstimmt, denn die modificirte Analyse von H. Rose gab diese Proportion = 2 : 3,08, während meine Analyse dieselbe 2 : 3,03, also sehr nahe = 2 : 3,00 ergab. Der Tschewkinit hat daher dieselbe stöchiometrische Constitution wie der Titanit. Seine Formel ist die des Titanits

$$(\dot{R}\ddot{T}i)_3\ddot{S}i.$$

Es wird dadurch sehr wahrscheinlich, dass, wenn sich jemals Krystalle von Tschewkinit vorfinden sollten, dieselben die Form des Titanits und Yttrotitanits haben werden, und dann könnte man den Tschewkinit als einen Thorotitanit bezeichnen, während der Keilhauit ein Yttrotitanit und die gewöhnlichen Titanite Kalktitanite wären.

XLIV.

Ueber den Ilmensäure-Gehalt des Columbits von Grönland.

Von

R. Hermann.

Der schöne *Columbit* aus dem Kryolith-Bruche von Grönland wurde bereits von Oesten untersucht. Da das spec. Gew. dieses Minerals ungewöhnlich niedrig ist, so vermuthete ich, dass dieser Columbit zu den Ilmen-Columbiten gehören dürfte; ich habe ihn daher auf einen Gehalt an Ilmensäure geprüft und in der That meine Vermuthung bestätigt gefunden.

Nach Oesten hat der grönländische Columbit ein spec. Gew. von 5,375 und besteht aus:

Niobige Säure . . .	77,80
Zinnoxyd	0,17
Eisenoxydul	16,52
Manganoxydul . . .	4,95
Kalk	0,39
	99,83

Der von mir untersuchte grönländische Columbit bestand aus einem rundum ausgebildeten Krystalle. Sein spec. Gew. *betrug 5,40.*

Von Zinnoxyd und Kalk konnte ich keine Spur finden, dagegen war eine geringe Menge Talkerde vorhanden.

Die Quantität der tantalähnlichen Säuren betrug 78,40 p.C. Sie zerfielen bei der Behandlung ihrer B-Sulfate mit Salzsäure von 1,09 spec. Gew. in:

Niobige Säure . . .	52,76
Ilmensäure	25,64
	78,40

Die gemengte Säure hatte ein spec. Gew. von 4,60.

Mit Phosphorsalz gab sie in der äusseren Flamme ein in der Hitze gelbes Glas, das bei der Abkühlung farblos wurde. In der innern Flamme nahm die Perle eine braune Farbe an. Ein violettes Glas liess sich mit der gemengten Säure nicht erzeugen, was beweist, dass eine Beimengung von Ilmensäure diese Reaction der niobigen Säure verhindert. Dagegen blieb nach der Abscheidung der Ilmensäure niobige Säure, die jetzt mit Phosphorsalz in der inneren Flamme ein intensiv violett gefärbtes Glas erzeugte.

Die von der niobigen Säure getrennte Ilmensäure gab mit Salzsäure eine gelbgefärbte Lösung. Mit Phosphorsalz entstand in der äusseren Flamme ein Glas, das, so lange es heiss war, eine gelbe Farbe hatte. In der inneren Flamme wurde es braun.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff		Proportion
Niobige Säure . . .	52,76	9,76	14,54	2,97
Ilmensäure	25,64	4,78		
Eisenoxydul . . .	16,41	3,64	4,88	1
Manganoxydul . .	4,50	1,01		
Talkerde	0,60	0,23		
	99,91			

Der Columbit von Grönland ist daher Ilmensäure haltiger A-Columbit $= \dot{R}(\ddot{N}b\ddot{I})$.

XLV.

Ueber Asperolith, ein neues Mineral.

Von

R. Hermann.

Dieses Mineral gehört zur Gruppe der Kupfersilicate und wurde wegen seiner grossen Sprödigkeit *Asperolith* genannt. Das von mir näher untersuchte Exemplar stammte aus Tagilsk. Es bildete eine nierenförmige, faustgrosse, amorphe Masse von blaugrüner Farbe. Pulver spangrün. Bruch flachmuschlig, glatt und glänzend. Von Glasglanz. An den Kanten durchscheinend. Sehr spröde und bröcklich. In Wasser geworfen, knistert das Mineral durch Erweiterung der Sprünge und zerfällt in kleine Stücke. Härte 2,5. Spec. Gew. 2,306.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral viel Wasser und wird schwarz.

Mit Flüssen giebt es Kupfer- und Kiesel-Reaction. Von Salzsäure wird das Pulver des Minerals sehr leicht und ohne das geringste Aufbrausen zersetzt. Dabei scheidet sich Kieselerde pulverförmig ab.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff	Ger.	Angenommen
Kieselsäure . .	31,94	16,56	2,01	2
Kupferoxyd . .	40,81	8,23	1,00	1
Wasser . . .	27,25	24,32	2,95	3
	100,00			

Der Asperolith ist daher $\dot{C}u\ddot{S}i + 3\dot{H}$.

Zu bemerken wäre noch, dass sich nach von Nordenskiöld zu Tagilsk noch ein Kupfersilicat vorfindet, welches nach der Formel $\dot{C}u\ddot{S}i + 4\dot{H}$ zusammengesetzt ist und das bisher noch keinen besonderen Namen hat. Das einfach kieselsaure Kupferoxyd findet sich daher in der Natur mit 4 verschiedenen Proportionen von Wasser verbunden, als folgende Mineralien:

1) Dioptas $\dot{C}u\ddot{S}i + \dot{H}$,
2) Chrysokoll $\dot{C}u\ddot{S}i + 2\dot{H}$,
3) Asperolith $\dot{C}u\ddot{S}i + 3\dot{H}$,
4) 4fach gewässertes Kieselkupfer = $\dot{C}u\ddot{S}i + 4\dot{H}$.

XLVI.

Ueber die Zusammensetzung des Glaukonit.

Von

Dr. K. Haushofer.

Die grünen Körner, welche unter dem Namen *Glaukonit* als eine charakteristische Einmengung gewisser sedimentärer Gesteine bekannt sind, waren schon mehrmals Gegenstand der chemischen Untersuchung. Die ersten Analysen glaukonitischer Gesteine rühren von Berthier her (Annales d. Mines **13.**) Dana, Rogers und Fisher untersuchten die Glaukonite aus den Staaten New-Jersey und Massachusetts in Nordamerika (Dana, Syst of Min.), von der Mark einen Glaukonitmergel von Büderich bei Werl in Rheinpreussen (Verhandlungen des naturhist. Vereins d. preuss. Rheinlande 1849 p. 269), Turner ein englisches (Lond. and Edinb. phil. Mag. **11**, 36) und Geinitz die Glaukonitgesteine der sächsischen Kreideformation (Preisschriften der fürstl. Jablonowskischen Gesellsch. z. Leipzig. 2, Geinitz, das Quadergebirge oder die Kreideformation in Sachsen).*)

Bei Vergleichung der vorhandenen Analysen findet man jedoch nur in wenig Fällen eine annähernde Uebereinstimmung; in den meisten zeigen sich wesentliche Unterschiede, welche entweder auf verschiedene Mineralspecies, auf das Eintreten vicariirender Bestandtheile oder, was am wahrschein-

*) Zusammenstellung der Resultate dieser Untersuchungen:

	S̈i	F̈e	Ḟe	Ä̇l	Ċa	Ṁg	K̇	Ḣ
Berth.	51,8	22,0	—	6,1	—	4,2	5,9	10,0
„	57,8	7,4	—	6,5	—	19,5	4,0	4,7
						(und Verlust)		
Dana	56,7	—	20,1	13,3	1,6	1,18	—	7,0
Rog.	48,4	—	26,3	6,3	Spur	—	12,01	8,4
„	51,5	—	24,3	6,4	—	Spur	9,96	7,7
„	50,75	—	22,1	6,5	—	—	12,96	7,5
Fish.	53,26	—	24,1	3,8	1,73	1,1	5,36	10,12
						und 1,6 Ṅa		
v. d. Mark	54,3	2,5	17,4	13,8	—	3,1	3,1	5,9
Turn.	48,5	—	22,0	17,0	—	3,8	—	7,0
Gein.	—	—	—	—	—	—	0,22—0,48 p.C. K.	

lichsten ist, auf sehr abweichende Zersetzungszustände hinzuweisen scheinen. Solche geben sich schon äusserlich an einzelnen Gesteinsstücken und noch deutlicher an den abgeschlämmten Glaukonitkörnern derselben nach Farbe, Durchsichtigkeit und Härte zu erkennen.

Eine weitere Ursache jener Differenzen ist in den Schwierigkeiten zu suchen, die sich der vollständigen Isolirung der Glaukonitkörner entgegenstellen. Das specifische Gewicht derselben ist von dem der Grundmasse gewöhnlich so wenig verschieden, dass auf mechanischem Wege (durch Waschen, Schlämmen u. dgl.) nur eine höchst unvollkommene Trennung erreicht werden kann, namentlich in dem viel häufigeren Falle, wo die Körner so klein sind, dass ihre Gegenwart sich nur durch die Färbung der Gesteine verräth.

Die Resultate solcher Untersuchungen werden also kaum auf die Genauigkeit Anspruch machen können, welche von den Analysen homogener und unzersetzter Mineralien verlangt wird. Unter diesem Gesichtspunkte sind auch die Ergebnisse einer Reihe von Glaukonitanalysen zu beurtheilen, welche ich anstellte, zunächst um zu erfahren, ob etwa ein Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und dem geologischen Alter der Glaukonite existire, dann um über die Oxydationsstufe des Eisens darin sichere Angaben zu erhalten, da die der angeführten Analysen mit Ausnahme der von der Mark's lediglich auf einer Voraussetzung beruhen. Dabei nahm ich um so lieber specielle Rücksicht auf die reichen Glaukonitvorkommnisse *Bayern's*, als das geologische Alter und die Verbreitung derselben neuerdings sehr exact untersucht worden sind.

Gewisse geologische Perioden sind vorzugsweise durch das Vorkommen glaukonitreicher Gesteine charakterisirt, nämlich die ältere tertiäre und die Kreidezeit; in untergeordneten Mengen sind sie jedoch fast in allen Formationen bis zur Grauwacke Russlands nachgewiesen. Was Bayern betrifft, so finden sich hier ausser den Glaukonitmergeln und Kalksteinen der *Nummulitenformation* am Nordrande der Alpen, und den glaukonitischen Gesteinen der *Kreide* von der Oberpfalz, Passau und in den Alpen auch in jurassischen Schichten und in der

Trias Ablagerungen, welche zum Theil reich an deutlich abgesonderten grünen Körnern sind, zum Theil durch ihre Färbung auf einen Gehalt an Glaukonit in sehr fein vertheiltem Zustande schliessen lassen. Hr. Bergrath Prof. Gümbel war so freundlich, mir ein Sortiment glaukonitischer Gesteine von verschiedenen Fundorten in Bayern zu überlassen. Unter diesen eigneten sich besonders die Kalksteine und kalkreichen Mergel zur Abscheidung der Glaukonitkörner theils wegen der Löslichkeit der Grundmasse in verdünnten Säuren, theils weil sie die grössten Glaukonitkörner zu enthalten pflegen. Das vorläufige Verfahren, welches zu ihrer Absonderung zunächst bei einem Kressenberger Glaukonitmergel, in der Folge auch bei anderen Gesteinen eingeschlagen wurde, war folgendes:

Das Gestein wurde gröblich zerdrückt und mit mässig verdünnter Salzsäure einige Tage lang macerirt, bis frische Säure kein Aufbrausen mehr bewirkte und alles in einen feinen Schlamm verwandelt war, der die Glaukonitkörner unzerkleinert enthielt. Durch mehrmaliges Decantiren und Auswaschen wurde ein Theil des beigemengten Thones abgeschlämmt, das zurückbleibende Gemenge von Glaukonit, Quarz und Thon mit viel Wasser in ein Cylinderglas gebracht und dort mit einer Bürste bearbeitet, bis der übrige Thon möglichst fein zertheilt und von der Oberfläche der Körner losgerieben war; durch Schlämmen und wiederholtes Bürsten lies er sich ziemlich vollständig abscheiden bis auf Spuren, welche in kleinen Falten der Glaukonitkörner manchmal sitzen bleiben. Die zurückbleibende Masse wurde endlich bei etwas über 100° getrocknet und die feinsten und gröbsten Theile abgesiebt. Sie bestand meistens aus Glaukonitkörnern, Quarzsand und einigen anderen, nach der Art der Gesteine wechselnden Theilen in untergeordneter Menge (s. u.). —

Die *Glaukonitkörner* aller untersuchten Gesteine besitzen eine seladon- bis schwärzlichgrüne Farbe, eine unregelmässig stumpfeckige oder kugelige Gestalt, den Körnern des Schiesspulvers ähnlich, von höchstens 1 Millim. im Durchmesser; sie sind durchscheinend bis undurchsichtig, von schwach fettartigem Glasglanz bis matt, an der Oberfläche gewöhnlich rauh, mit kleinen *Poren und* Falten versehen; ihre Härte wurde

zwischen 3 u. 4 (nach Mohs), ihr specifisches Gewicht = 2,77 gefunden.

Vor dem Löthrohr schmilzt der Glaukonit auf Kohle schwer zu einer schwarzen, schwach magnetischen Schlacke und giebt mit Soda keine Manganreaction.

Concentrirte Salzsäure greift die Glaukonitkörner in der Kälte sehr wenig an; bei Anwendung von Wärme werden sie von derselben langsam zwar, aber vollständig zersetzt, indem sie von der Oberfläche aus allmählich farblos werden, bis endlich Kieselerde in der Form der Körner zurückbleibt. Geglüht zersetzen sie sich ein wenig leichter, mit concentrirter Schwefelsäure aber nur schwer und unvollkommen. Die ausgeschiedene Kieselerde ist in Kalihydrat vollkommen löslich und zeigt unter dem Mikroskop nur sehr selten Formen, welche mit Sicherheit als organische bezeichnet werden könnten. Was die Analyse selbst anlangt, so wird dieselbe durch die Zersetzbarkeit des Glaukonit in Säuren sehr vereinfacht. Das Verfahren, welches ich einschlug, war folgendes: Eine gewogene Menge des (nicht sehr fein gepulverten) Minerals — 2, 5, bei quarzreichen Sorten bis 10 Grammen — wurde in concentrirter Salzsäure durch mehrstündiges Erhitzen im Sandbade gelöst, die Kieselsäure durch Abdampfen unlöslich gemacht und abgeschieden; beim Kochen derselben mit Kalilauge blieb ein grösserer oder geringerer Rückstand von Quarz, Thon etc., welcher als Abzug von dem eingewogenen Mineralpulver in Rechnung kam. Um zu prüfen, ob das Verfahren hinreichende Genauigkeit gewähre, nahm ich mir die Mühe, mit Hülfe der Lupe eine entsprechende Quantität ganz reiner Glaukonitkörner auszusuchen und sie einer controlirenden Analyse zu unterwerfen. (S. u. 1a und 4a.)

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung wurde Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak, Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt, das Filtrat eingedampft, geglüht und die Magnesia vom Kali durch Barytwasser, einigemal auch durch Quecksilberoxyd getrennt. Sie wurde, wenn welche vorhanden war, als pyrophosphorsaures Salz, das Kali als Kaliumplatinchlorid (bei 100° getrocknet) gewogen. Es enthielt *bisweilen* Spuren von Natron.

Zur Ermittelung des Eisenoxydulgehaltes wurde 1 Grm. des Mineralpulvers — mit Berücksichtigung der in der Analyse bestimmten Beimengungen unter einer Kohlensäureatmosphäre in Salzsäure gelöst und mit einer Chamäleonlösung titrirt, von welcher 8,20 Kubikcentimeter 0,1 Grm. Eisen oder 0,1285 Eisenoxydul entsprachen. Nach der Reduction der titrirten Lösung durch metallisches Zink wurde durch abermaliges Titriren der Gesammtgehalt an Eisenoxydul bestimmt. Der Wassergehalt wurde aus dem Glühverluste des Minerals in starker Rothglühhitze bestimmt. Dabei veränderte das hellgrüne Pulver seine Farbe in Ziegelroth. Die eintretende Oxydation des Eisenoxyduls und die relative Menge der unlöslichen Beimengungen, die aus der Kieselsäurebestimmung sich ergeben hatte, machten kleine Correctionen des so bestimmten Wassergehaltes nothwendig.

Es folgen die speciellen Ergebnisse der Analysen.

1) *Glaukonitmergel aus der Nummulitenformation des Kressenberges* bei Traunstein. Ein mürbes, zerbröckelndes Gestein aus über 60 p.C., ziemlich grossen, schwärzlichgrünen Glaukonitkörnern bestehend, welche durch kohlensauren Kalk mit etwas Thon und Quarzsand verbunden sind; enthält viele in kohlensauren Kalk verwandelte Nummuliten und Muschelreste. Angeschliffene Nummuliten zeigen häufig eine Ausfüllung der Kammern mit Glaukonitmasse. a) Die Analyse der reinen, ausgesuchten Glaukonitkörner gab:

$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Fe}}$	$\dot{Fe}$	$\dddot{Al}$	$\dot{K}$	$\dot{\bar{H}}$
49,5	22,2	6,8	3,2	8,0	9,52

Daneben eine Spur von Magnesia. Die Analysen der Glaukonitkörner, welche nach Abscheidung des kohlensauren Kalkes durch Salzsäure und nach dem Schlämmen noch mit etwa 3 p.C. Quarzsand und Thon gemengt zurückblieben, gaben

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Fe}}$	$\dot{Fe}$	$\dddot{Al}$	$\dot{Mg}$	$\dot{K}$	$\dot{\bar{H}}$
b)	50,4	22,3	6,5	2,6	—	7,5	9,6
c)	49,6	21,3	6,9	3,4	0,3	7,8	9,6

2) *Glaukonitmergel vom Kressenberg.* Ein ähnliches Gestein von demselben Fundorte, welches sich von dem vorhergehenden nur durch die bräunlichgrüne Farbe und den grösseren Umfang seiner Glaukonitkörner unterschied. Unter den ab-

geschlämmten Körnern fanden sich einzelne, welche ganz aus Eisenoxydhydrat zu bestehen schienen, hin und wieder auch kleine Concretionen von Pyrit. Nach dem Abscheiden des kohlensauren Kalkes und dem Schlämmen blieb ein Gemenge von Glaukonitkörnern mit 13,5 p.C. Quarz und etwas Eisenoxydhydrat; die Analyse (von 5 Grm.) desselben ergab:

$\ddot{S}i$	$\ddot{F}e$	$\dot{F}e$	$\ddot{A}l$	$\dot{C}a$	$\dot{M}g$	$\dot{K}$	$\dot{H}$
43,6	32,8	3,0	5,1	Spur	1,5	5,6	7,7

Die beigemengten Limonit (?) körner sind meistens etwas grösser als die Glaukonitkörner, glänzend und von glatter Oberfläche und werden oft so zahlreich, dass sie die Gesteine zu reichen Eisenerzen machen, in welchen die Glaukonitkörner und das kalkige Bindemittel nur eine untergeordnete Rolle spielen.

3) Nach der Extraction des letzteren durch Salzsäure und Abscheidung von 4,7 p.C. Quarzsand mit etwas Thon gab die Analyse (von 10 Grm.) eines solchen, sogenannten *„schwarzen" Erzes vom Kressenberg:*

$\ddot{S}i$	$\ddot{F}e$	$\dot{F}e$	$\ddot{A}l$	$\dot{C}a$	$\dot{M}g$	$\dot{K}$	$\dot{M}n$	$\dot{H}$
25,0	48,8	2,9	7,7	0,12	1,07	1,0	0,38	11,8*)

Es scheint nicht alle chemisch gebundene Kieselsäure dieses Erzes dem Glaukonit anzugehören; denn wenn man die braunen Körner des Gesteins mit concentriter Salzsäure kocht, so bleiben oft, namentlich bei den Foraminiferenresten, Kieselskelette zurück, welche das Vorhandensein anderer Eisenoxydsilicate beweisen. — Aus der Analyse ergiebt sich, dass auch in diesem Gestein der Glaukonit kalihaltig ist.

4) *Glaukonitmergel aus der Kreide von Roding* bei Cham in der Oberpfalz. Ein aus sehr viel Thon, wenig kohlensaurem Kalk und Quarz bestehendes Gestein mit etwa 15—20 p.C. Glaukonitkörnern von dunkelseladongrüner Farbe, welches schon im Wasser anfing zu zerfallen und mit Salzsäure leicht abgeschlämmt werden konnte. Unter den Körnern des abgeschlämmten Rückstandes war auch Eisenoxyd zu finden.

a) Die Analyse von 2 Grm. Glaukonitkörnern, welche aus dem Rückstand mit der Lupe ausgesucht worden waren, ergab:

*) Auf das Vorhandensein von Phosphorsäure wurde keine Rücksicht genommen.

$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Fe}}$	$\dot{Fe}$	$\dddot{Al}$	$\dot{K}$	$\dot{\bar{H}}$
50,2	28,1	4,2	1,5	5,9	8,6

Zwei Analysen des abgeschlämmten Rückstandes gaben:

b)	49,8	29,6	4,4	1,4	5,9	8,9
c)	49,9	28,8	4,6	1,4	6,8	8,8

Es ist hier wie bei dem ersten Mergel, ein störender Einfluss der Beimengungen auf die Resultate der Analyse noch nicht zu erkennen.

5) *Glaukonitsand* aus den untersten Schichten der *Kreide von Roding*, welche dort unmittelbar auf Granit lagert. Er besteht aus 70 p.C. loser Glaukonitkörner, gemengt mit dem Detritus des Granites, mit Fragmenten von Orthoklas, Quarz und Glimmer; dabei finden sich Spuren von kohlensaurem Kalk. Dieser wurde durch Salzsäure hinweggenommen; drei Analysen des getrockneten Rückstandes gaben nach Abzug der unzersetzbaren Beimengungen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Fe}}$	$\dot{Fe}$	$\dddot{Al}$	$\dot{K}$	$\dot{\bar{H}}$
a)	48,7	20,8	4,1	7,0	5,7	12,7
b)	50,6	19,3	3,5	6,9	5,8	12,8
c)	49,0	20,1	3,9	7,3	5,8	12,8

dazu Spuren von Kalk und Magnesia.

6) *Glaukonitsandsteine von Benedictbeuern*, wahrscheinlich aus der *Kreide*. Dieses Gestein, welches ich der Sammlung des mineralogischen Cabinets der Universität München entnahm, bestand zum grösten Theil aus Quarzsand mit Spuren von kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia und Thon und enthielt ungefähr 12—14 p.C. sehr kleiner Glaukonitkörner. Die Analyse (von 10 Grm.) des bei 100° getrockneten Gesteinpulvers gab nach Abzug von ungefähr 85 p.C. Quarz:

$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Fe}}$	$\dot{Fe}$	$\dddot{Al}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{K}$	$\dot{\bar{H}}$
47,6	21,6	3,0	4,2	2,4	1,4	4,6	14,7

7) *Glaukonitischer Kalkstein aus der Kreide von Ortenburg* bei Passau. Ein hartes dichtes Gestein, aus ungefähr 25—30 p.C. kohlensaurem Kalk, welcher das Bindemittel bildet, 40—50 p.C. Quarzsand und etwas Thon bestehend, welches kleine Glaukonitkörner einschliesst. Nach der Behandlung mit kalter Salzsäure wurde der abgeschlämmte Rückstand der Analyse unterzogen und gab nach Abrechnung des Quarzes:

Si	Fe	Fe	Al	Ca	Mg	K	H
48,99	25,8	4,8	6,4	0,78	Spur	5,18	8,98

8) *Glaukonitischer Kalkstein aus dem Jura von Sorg* (südöstl. von Kronach) in Oberfranken. Ein dichter, weisser, mit sehr wenig Thon und Quarz gemengter Kalkstein mit Ammonites glaucoliticus Gümb., 8—10 p.C. kleine, schön seladongrüne Glaukonitkörner enthaltend, welche theils sparsam durch das ganze Gestein vertheilt, theils in flaserförmigen Parthien angehäuft erscheinen. Die Analyse des in kalter Salzsäure unlöslichen Rückstandes gab nach Abzug von 5,7 p.C. Quarz:

Si	Fe	Fe	Al	Ca	Mg	K	H
50,8	21,8	3,1	6,7	Spur	4,2	3,1	9,8

9) *Eisenerz aus dem mittleren Lias von Buch* bei Bodenwöhr in der Oberpfalz. Ein mürbes, schmutzig grünliches, anscheinend glaukonitisches Gestein, von braunen Sideritadern durchsetzt. Es braust mit Säuren und zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure leicht unter Abscheidung von gallertähnlicher Kieselsäure. Die Analyse gab:

Si	Fe	Fe	Al	Ca	Mg	Mn
11,9	17,4	36,0	Spur	4,48	1,25	1,15

Der Verlust war Kohlensäure, die theils an das Eisenoxydul, theils an Kalk, Magnesia und Manganoxydul gebunden ist. Die Zusammensetzung des mit Siderit gemengten Eisenoxydsilicates scheint sich bei dem gänzlichen Fehlen von Kali und Wasser nicht an die der Glaukonite anzuschliessen, konnte jedoch nicht speciell ermittelt werden.

10) *Glaukonitsand vom Bindlacher Berg bei Bayreuth*, aus einer Zwischenschicht in der Muschelbreccie des *Muschelkalkes*. Ein lockeres Gemenge von etwa 25—30 p.C. Quarzsand mit 7—8 p.C. Thon, 60—70 p.C. sehr kleinen Glaukonitkörnern und geringen Antheilen an kohlensaurem Kalk. Nach dem Ausziehen des letzteren gaben die Analysen des Rückstandes nach Abzug des unzersetzbaren Rückstandes:

	Si	Fe	Fe	Al	K	H
a)	48,6	23,6	3,5	7,1	5,8	10,1
b)	49,6	23,6	3,0	7,0	5,7	10,1

Zusammenstellung obiger Analysen mit Ausschluss der beiden Eisenerze:

			Si̇	F̈e	Ḟe	Äl	Ċa	Ṁg	K̇	Ḣ
Kressenberg	1)	a.	49,5	22,2	6,8	3,2	—	—	8,0	9,5
		b.	50,4	22,3	6,5	2,6	—	—	7,5	9,6
		c.	49,6	21,3	6,9	3,4	—	0,3	7,8	9,6
Kressenberg	2)		43,6	32,8	3,0	5,1	Spur	1,5	5,6	7,7
Roding	4)	a.	50,2	28,1	4,2	1,5	—	—	5,9	8,6
		b.	49,8	29,6	4,4	1,4	—	—	5,9	8,9
		c.	49,9	28,8	4,6	1,4	—	—	6,8	8,8
Roding	5)	a.	48,7	20,8	4,1	7,0	—	—	5,7	12,7
		b.	50,6	19,3	3,5	6,9	—	—	5,8	12,8
		c.	49,0	20,1	3,9	7,3	—	—	5,8	12,8
Benedictbeuern			47,6	21,6	3,0	4,2	2,4	1,4	4,6	14,7
Ortenburg			48,99	25,8	4,8	6,4	0,78	Spur	5,18	8,98
Sorg			50,8	21,8	3,1	6,7	Spur	4,2	3,1	9,8
Bayreuth		a.	48,6	23,6	3,5	7,1	—	—	5,8	10,1
		b.	49,6	23,6	3,0	7,0	—	—	5,7	10,1

Aus der Vergleichung der Analysen unter sich und mit den oben angeführten gelangt man zu folgenden Schlüssen.

1) Nach den Versuchen mit reinen Glaukonitkörnern (s. 1 a. und 4 a.) muss man annehmen, dass *Kalk* und *Magnesia* an der Zusammensetzung des Minerals keinen wesentlichen Antheil nehmen und, wenn sie sich noch in der Analyse fanden, als Reste der Muttergesteine zu betrachten sind. Die in kalter Salzsäure nur wenig lösliche Magnesia blieb bei dem ersten Trennungsverfahren bei den Glaukonitkörnern zurück.

2) Der Gehalt an *Kieselsäure* zeigt sich ziemlich constant und beträgt im Mittel 49,6 p.C. Der Glaukonit 2 vom Kressenberg und der von Benedictbeuern lieferten blos 43,6 und 47,6 p.C. Kieselsäure; der Ausfall erklärt sich bei beiden aus den grösseren Mengen von Beimengungen (beim ersteren Eisenoxydhydrat, beim letzteren kohlensaurer Kalk) welche mit in die Analyse gebracht wurden. Nach Abzug derselben kommt man in der Berechnung auf mittlere Mengen von Kieselsäure.

3) Die *Thonerde* tritt für Eisenoxyd ein, wie am deutlichsten aus der Vergleichung der beiden Glaukonite von Roding ersichtlich ist; sie fehlt jedoch bei keinem Glaukonit gänzlich.

4) Alle untersuchten Glaukonite enthalten *Kali* und zwar in ziemlich wechselnden Verhältnissen. Wieweit an den Schwankungen Auslaugungsprocesse schuld sind, lässt sich nicht mit Bestimmtheit ermitteln; dass solche gedacht werden können, beweist eine Beobachtung von Schmidt*), welcher fand, dass der wässerige Auszug eines Grünsandsteines von Essen nach starkem Abdampfen alkalisch reagirte und Kali und Natron enthielt.

5) Auch im *Wasser*gehalt und im Gehalt an *Eisenoxydul* zeigen sich ähnliche, wahrscheinlich durch Zersetzung bedingte Abweichungen.

6) Es gelingt darum nicht, alle Glaukonite mit hinreichender Genauigkeit auf *einen* chemischen Ausdruck zurückzuführen. Für einige kann man die allgemeine Formel

$$\ddot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}}_2 + \dot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}} + 3\dot{\mathrm{H}}$$

aufstellen, welche, wenn man $\ddot{\mathrm{R}} = (^4/_5\,\ddot{\mathrm{Fe}} + {}^1/_5\,\ddot{\mathrm{Al}})$ und $\dot{\mathrm{R}} = (^1/_2\,\dot{\mathrm{Fe}} + {}^1/_2\,\dot{\mathrm{K}})$ setzt, auf den Glaukonit 1 vom Kressenberg führt und 49,3 $\ddot{\mathrm{Si}}$, 22,7 $\ddot{\mathrm{Fe}}$, 6,3 $\dot{\mathrm{Fe}}$, 3,6 $\ddot{\mathrm{Al}}$, 8,3 $\dot{\mathrm{K}}$ und 9,6 $\dot{\mathrm{H}}$ verlangt. Anderen Glaukoniten würde die Formel

$$2\,\ddot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}}_2 + \dot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}} + 5\,\dot{\mathrm{H}}$$

besser entsprechen, welche, specialisirt, 48,4 $\ddot{\mathrm{Si}}$, 33,5 ($\ddot{\mathrm{Fe}} + \ddot{\mathrm{Al}}$), 3,7 $\dot{\mathrm{Fe}}$, 4,9 $\dot{\mathrm{K}}$ und 9,4 $\dot{\mathrm{H}}$ verlangt. Für die erstere spricht die Einfachheit und der Umstand, dass von ihr aus durch Oxydation und Auslaugung die meisten Abweichungen construirt werden können.

7) Wenn man von der Annahme ausgeht, dass die Glaukonite ursprünglich alles Eisen als Oxydul enthielten, kann man zu der Formel gelangen, welche für die in mancher Hinsicht ähnliche Species *Seladonit* (Grünerde) aufgestellt worden ist; dann muss man die Thonerde zur Kieselerde rechnen. Allein für die erwähnte Annahme liegt gar kein Grund vor; der Gehalt an Eisenoxydul zeigt die grossen Unterschiede nicht, welche aus derselben folgen müssten und die Thonerde muss entschieden als basischer Bestandtheil angesehen werden. Ueberdies charakterisirt den Seladonit ein grösserer Gehalt

*) Bischoff, Lehrbuch d. chem. u. phys. Geologie 2, 1639 (1. Aufl.).

an Thonerde (11—12 p.C.) und lassen auch die Unterschiede ihres Vorkommens eine Vereinigung nicht wohl zu.*)

8) Trotz der Schwankungen in der Menge einzelner Bestandtheile scheint es mir nothwendig, die Glaukonite *aller Formationen* unter einer Species zu begreifen und habe ich die Ueberzeugung, dass die Untersuchung anderer Glaukonite zu demselben Ergebniss führen wird. Endlich glaube ich, dass sehr viel von den bisher als Chlorit bezeichneten Beimengungen glaukonitischer Natur sind.

9) Hinsichtlich der Entstehung der Glaukonite scheint so viel gewiss, dass man sie als eine den umschliessenden Gesteinen gegenüber secundäre Bildung betrachten muss, welche durch den Absatz aus einer oder die umwandelnde Wirkung einer wässerigen Solution zu Stande kam. Lösungen von Kieselsäure oder kieselsauren Alkalien in Wasser, welche sich an vorhandenes Eisenoxyd gebunden oder kohlensaures Eisenoxydul zersetzt haben, mögen dabei eine Rolle gespielt haben; die Mitwirkung organischer Reste ist zwar nicht ausgeschlossen, jedoch durch den auffallenden Mangel organischer Formen sehr in Frage gestellt.

10) Bei der Bedeutung des *Kali's* für die Ernährung der Pflanzen bedarf es wohl keines besonderen Hinweises darauf, dass das Vorkommen glaukonitischer Gesteine einen gewissen Werth namentlich dort haben kann, wo andere kalihaltige Gesteine, z. B. Granit, Gneiss, Felsitporphyr etc. dem Boden fehlen. Besonders geeignet für die Zerstörung sind die glaukonitreichen tertiären Mergel. Es wäre von Interesse, den Einfluss solcher Gesteine auf die Vegetation, welche sie tragen, sowie den Alkaligehalt der Quellen, welche ihnen entstammen, specieller zu untersuchen.

Der Gehalt an Kali berechnet sich für die oben untersuchten Gesteine beiläufig wie folgt:

---

*) Grosse Aehnlichkeit mit den Glaukoniten zeigt die Grünerde von Lossosna, welche Klaproth (Beiträge 4, S. 239) und der verwitterte Augit aus dem Fassathal, welchen Rammelsberg (Pogg. Ann. 49, p. 393) untersuchte. Andere Seladonite z. B. die von Cypern und vom Monte baldo, die verwitterten Augite vom Vesuv und von Bilin (s. a. a. O.) zeigen viel grössere Unterschiede.

1 Zollcentner von:	enthält Kali
Kressenberger Mergel (1.)	circa 4,8 Zollpfund
„ „ (2.)	„ 2,5 „
Glaukonitmergel von Roding (4.)	„ 1,2 „
Glaukonitsand „ „ (5.)	„ 3,0 „
„ „ Benedictbeuern (6.)	„ 0,5 „
Kalkstein von Ortenburg (7.)	„ 1,0 „
„ „ Sorg (8.)	„ 0,25 „
Glaukonitsand von Bayreuth (10.)	„ 3,5 „

XLVII.

Einige neue Mineralien aus Cornwall.

Folgende beschreibt A. H. Church (Journ. Chem. Soc. [2] 3, Octob. 1865, p. 259.)

1) Wasserhaltiges Ceroxydulphosphat.

Es findet sich als dünner Ueberzug auf quarzigem Gestein, bildet federfahnengleiche Aneinanderreihungen oder wawellitartige Gruppirungen von Prismen mit deutlich sichtbarer Endfläche, parallel welcher deutliche Spaltbarkeit herrscht. Die Krystalle, welche dem schiefen System anzugehören scheinen, sind zerbrechlich, durchscheinend bis durchsichtig, glasglänzend, auf der Endfläche perlglänzend, blass rauchgrau mit Stich ins Fleischrothe. Strich und Pulver weiss. Härte = 3 und darüber, ritzt Kalkspath. Spec. Gew. ungefähr 3,14 (mit wenig Material bestimmt).

Im Kolben geben sie etwas saures Wasser und werden matt. In der oxydirenden Flamme werden sie röthlich, schmelzen, lösen sich in Borax mit (heiss) orangegelber, (kalt) schwach amethystner oder keiner Farbe. In der salzsauren Lösung bringt oxalsaures Ammoniak einen blassrothen Niederschlag hervor, welcher die Oxyde der Cergruppe enthält.

Die quantitative Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Wasserbestimmung durch Glühverlust, Auflösen des Rückstandes in wenig warmer Schwefelsäure, Zusatz von Ammoniak bis zur beginnenden Trübung, dann ein Paar Tropfen Oxalsäure und schliesslich Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak. *Im Filtrat* Bestimmung der Phosphorsäure durch Magnesia

Der Niederschlag von den Oxalaten des Kalkes und der Ceritoxyde wurde auf gewogenem Filter gesammelt, geglüht, nochmals gewogen und dann in salzsaurer Lösung mit Ammoniak gefällt. Die gefallenen Ceritoxyde glühte man und wog sie, im Filtrat wurde Kalk durch Oxalsäure ermittelt. Das Ergebniss war:

				Ber.
Ceroxydul . .	51,21	52,52	—	52,73
Kalkerde . . .	—	5,49	5,34	5,47
Phosphorsäure .	—	28,08	28,88	27,73
Wasser . . .	15,15	14,71	—	14,07

Daraus die Formel $(\dot{C}e^{5}_{6}\dot{C}a^{1}_{6})_3\,\ddot{\dot{P}} + 4\dot{H}$. Die Aequivalente sind für $\dot{C}e = 54$, $\dot{C}a = 28$, $\ddot{\dot{P}} = 71$ genommen.

2) Wasserhaltiges Thonerde-Kalk-Phosphat.

Dieses Mineral befand sich als weiches weisses Pulver in Höhlungen und Spalten einer Masse von Quarzkrystallen, die mit Eisen- und Kupferkies gemengt und theilweis mit Childrenit überzogen waren. Unter dem Mikroskop stellt es kleine durchscheinende zerbrechliche Nadeln in sternförmige Gruppen zerstreut dar. Frei von fremder Beimengung ist es farblos, wird geglüht matt, löst sich in Boraxperle farblos auf und wird mit Kobaltsolution blau. Die Analyse, in welcher Phosphorsäure durch Molybdänsäure geschieden wurde, ergab die Zusammensetzung:

Kalk	36,27	
Thonerde . . .	22,40	entsprechend der Formel
Phosphorsäure .	30,36	$\dot{C}a_3\ddot{\dot{P}} + \ddot{A}l_2\dot{H}_3$
Wasser . . .	12,00	

Dieses am meisten mit dem Dufrenit übereinstimmende Mineral stammt von Tavistock in Devonshire.

3) Bayldonit, ein wasserhaltiges Blei-Kupfer-Arseniat.

Der Vf. nennt dieses cornwaller Mineral zu Ehren des Dr. Bayldon. Es findet sich in kleinen warzigen Concretionen, durchscheinend an den Ecken, harzglänzend, muschlig und uneben im Bruch. Farbe gras- bis schwarzgrün, gepulvert zeisig- bis apfelgrün. Härte etwa = 4,5. Spec. Gew. 5,35.

Im Kolben giebt es Wasser und schwärzt sich. Auf Kohle *schmilzt es leicht zu* einer schwarzen Perle und stösst dann

plötzlich Arsenrauch aus, ein weisses hartes Metallkorn hinterlassend (Blei-Kupferlegirung). Boraxperle färbt es blau in der Oxydationsflamme. In Salpetersäure löst es sich etwas schwierig, aber völlig bis auf etwas Gangart. Es enthält Kupfer, Eisen, Blei und Spuren von Chlor, Schwefelsäure, Kalk und Eisenoxyd. Die quantitative Analyse geschah so: man fällte aus der salpetersauren Lösung durch Schwefelsäure das Blei unter Zusatz von etwas Alkohol, im Filtrat nach Verdampfung des Alkohols und Lösen in Salpetersäure durch Ammoniak und Magnesiamixtur die Arsensäure, einmal auch durch Molybdänsäure. Das Kupfer wurde im letzten Filtrat ermittelt. Das Mittel aus 4 Analysen war

Bleioxyd	30,13
Kupferoxyd	30,88
Arsensäure	31,76
Wasser	4,58
Eisenoxyd, Kalk und Verlust . .	2,65

Diese Zahlen entsprechen nahezu einem Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \ddot{A}s : \dot{H} = 4 : 5 : 2$, also der Formel $\dot{C}u_3\dot{P}b\ddot{A}s\dot{H}_2 = (\dot{C}u_2\dot{P}b)\ddot{A}s + \dot{C}u\dot{H} + \dot{H}$, d. h. ähnlich oder vielleicht identisch mit Conichalcit und Pseudolibethenit.

XLVIII.

Ueber Pyrophosphotriaminsäure.

Diese Säure entsteht nach Gladstone durch Einwirkung trockenen Ammoniaks auf Phosphoroxychlorid (Journ. chem. Soc. [2] 4, Jan. 1866, p. 1).

So lange das von PCl_5 freie Oxychlorid abgekühlt wird, nimmt es 2 Aeq. NH_3 auf, erhitzt man aber die entstandene weisse feste Masse bis 100°, so nimmt sie weitere 2 Aeq. auf, wenn man sie von Zeit zu Zeit aufbricht und vertheilt, um sie allseitig mit Ammoniak in Berührung zu bringen.

Das weisse amorphe Pulver mit kaltem Wasser völlig von Chlorid befreit und zuletzt mit verdünntem Weingeist gewaschen, röthet feuchtes Lakmuspapier und braust mit kohlensauren Alkalien, und stellt eine Säure dar, deren Salze alle

unlöslich oder sehr schwer löslich in Wasser sind. Man kann diese gewinnen, wenn man die Säure mit beliebigen Salzlösungen schüttelt, sie entzieht den meisten Salzen das Metalloxyd und vereinigt sich mit diesem zu unlöslichem Salz.

Diese Säure, von der Zusammensetzung $P_2N_3H_7O_8$, nennt der Vf. *Pyrophosphotriaminsäure.* Sie ist fast ganz unlöslich in Wasser, wird aber durch dasselbe allmählich angegriffen, namentlich in höherer Temperatur und verwandelt sich dann in Pyrophosphodiaminsäure. Durch kochende verdünnte Salzsäure geht sie sogleich in Phosphorsäure und Salmiak über, ihre Lösung in heisser concentriter Schwefelsäure enthält ebenfalls Pyrophosphodiaminsäure. Ihre Salze enthalten merkwürdiger Weise 1—4 Atome Basis, obwohl man nach der Entstehung derselben annehmen sollte, dass die Säure einbasig ist und die rationelle Formel $P_2(NH_2)_3HO_8$ besitzt. Da aber in den mehrbasigen Salzen durch den Eintritt der Base auch eine entsprechende Aequivalentmenge Wasserstoff eliminirt wird, den man hiernach nicht in engerer Verbindung mit dem Stickstoff annehmen darf, so hat der Vf. die rationelle Formel so abgeändert $P_2H_4\left\{\begin{matrix}O_8\\(NH)_3,\end{matrix}\right.$ wodurch sie zugleich in bessere Uebereinstimmung mit der Pyrophosphorsäure $P_2H_4O_{14}$ kommen soll.

Die *Silbersalze.* Fügt man zu in Wasser suspendirter Pyrophosphotriaminsäure eine Lösung von Silbernitrat, so setzt sich ein körniges weisses Pulver ab, welches an Salpetersäure und Ammoniak nur ein wenig Silber abgiebt und durch Salzsäure sofort zersetzt wird. Es besteht aus $P_2N_3H_6AgO_8$.

Wenn schwach amoniakalische Lösung von Silbernitrat zu einer Lösung der Säure gesetzt wird, so scheidet sich ein schweres gelbes Pulver aus $P_2N_3H_4Ag_3O_8$, welches durch verdünnte Salpetersäure oder Ammoniak in das weisse einbasige Salz verwandelt und durch kochende Essigsäure nur allmählich angegriffen wird.

Die *Barytsalze.* Durch Schütteln der Säure mit Chlorbaryumlösung und sorgfältiges Neutralisiren der freigewordenen Salzsäure mit Ammoniak erhält man ein Salz von der Zusammenzetzung $P_2N_3H_6BaO_8$.

Wendet man eine ammoniakalische Chlorbaryumlösung an, so bildet sich das Salz $P_2N_3H_5Ba_2O_8$.

Die *Bleisalze.* Behandelt man eine mit Salpetersäure stark angesäuerte Bleinitratlösung mit der Säure, so entsteht das einbasige Bleisalz, wie der Vf. aus der Gewichtszunahme nach der Formel $P_2N_3H_7O_8 - H + Pb$ constatirte.

Ersetzt man die Bleinitratlösung durch schwach essigsaure Bleizuckerlösung, so bildet sich ein schwerer körniger Niederschlag, $P_2N_3H_5Pb_2O_8$, der durch Jodkalium nicht gelb wird, ausser wenn man Salzsäure hinzufügt.

Erwärmt man Pyrophosphotriaminsäure mit Bleiessig, so entsteht das dreibasige Salz $P_2N_3H_4Pb_3O_8$.

Die *Kupfersalze.* Das einbasige Salz, aus schwach angesäuerter Kupfernitratlösung dargestellt, ist blassblau, aber nicht ganz rein.

Das zweibasige ensteht bei Anwendung von essigsaurem Kupferoxyd und ist grün. Auch erhält man es als grünes in Ammoniak unlösliches Pulver, wenn in eine Lösung eines Kupfersalzes in überschüssigem kohlensauren Ammoniak etwas Pyrophosphotriaminsäure eingetragen wird.

Das *Eisenoxydulsalz* $P_2N_3H_6FeO_8$, aus Eisenvitriollösung bereitet, ist gelb und wiedersteht der Einwirkung verdünnter Säuren. Mit Eisenoxyd vermochte der Vf. keine Verbindung herzustellen.

Das *Kobaltsalz* $P_2N_3H_5Co_2O_8$ erhält man aus schwach ammoniakalischer Kobaltnitratlösung als schön violettes Pulver, welches durch erwärmte Salzsäure nicht, durch Schwefelsäure nur langsam zersetzt wird.

Das *Kalisalz* $P_2N_3H_6KO_8$ mittelst kohlensauren Kalis bereitet, ist fast unlöslich und wird durch Säure leicht zersetzt.

Das *Ammoniaksalz* $P_2N_3H_6(NH_4)O_8$ ist ebenfalls sehr wenig löslich und backt zu weissen Klumpen zusammen.

Das *Quecksilbersalz.* Das vierbasige Salz $P_2N_3H_3Hg_4O_8$ entsteht sowohl durch Kochen von Quecksilberoxyd mit der Säure, als auch durch Schütteln der letzteren in einer schwach sauren Lösung von Quecksilberchlorid-Salmiak. Es ist schwer, weiss, körnig, färbt sich am Licht gelb oder schwarz und wird durch Jodkalium scharlachroth.

Das *Platinsalz* $P_2N_3H_3Pt_2O_8$ bildet einen dicken gelben Niederschlag aus wässriger concentrirter Platinchloridlösung, der durch wässrige Säuren leicht zersetzt, mit Alkohol gewaschen durch Wasser nicht verändert wird.

Die Salze des *Thalliums*, *Zinks* und *Cadmiums* sind weiss, die des *Nickels* und *Chromoxyds* grün, das des *Manganoxyduls* gelblich. Der Vf. giebt für sie keine Formel und scheint sie nicht näher untersucht zu haben. Vom Magnesiasalz erwähnt er, dass es ein Gemisch von 1- und 2-basigem Salz zu sein scheint.

XLIX.

Ueber die Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff.

Von den durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidverbindungen in alkoholischer Lösung dargestellten stickstoffreicheren Verbindungen, über welche wir eine kurze allgemeine Mittheilung gaben, (s. dies. Journ. **79**, 208) theilt P. Griess nun Ausführlicheres mit und hieraus entlehnen wir zur Ergänzung des Früheren Folgendes (Journ. Chem. Soc. [2] **3**, Octob. Nov. Decbr. 1865, p. 268 und 298).

Diazodinitrophenol, $C_{12}H_2(NO_4)_2N_2O_2$. Die aus der Pikraminsäure ($C_{12}H_3(NO_4)_2(NH_2)O_2$) erhaltene Verbindung, krystallisirt in goldgelben schönen Blättchen, löst sich schwer in Alkohol und Aether, gar nicht in Wasser, schmeckt etwas bitter und explodirt heftig in hoher Temperatur. Sie löst sich in gewöhnlicher Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure unverändert und ist überhaupt gegen Säuren sehr beständig, denn von kochender rauchender Salpetersäure wird sie gar nicht und von rauchender Schwefelsäure erst in hoher Wärme angegriffen. Auch trockenes Chlor verändert sie nicht. Aber durch längeres Kochen mit Wasser wird sie zersetzt, indem ein wenig Harz und ein rothes Pulver sich bilden.

Die bemerkenswertheste Zersetzung erleidet das Diazodinitrophenol in kochender, alkoholischer Lösung durch Alkalien. Unter Stickstoffentwickelung bildet sich Dinitrophenylsäure und Aldehyd:

$$C_{12}H_2N_4O_{10} + C_4H_6O_2 = C_{12}H_4(NO_4)_2O_2 + N_2 + C_4H_4O_2.$$

Mit wässeriger Kalilauge ist die Zersetzung anders, vielleicht bildet sich dabei Oxydinitrophenylsäure.

Wollte man bei der Bereitung des Diazodinitrophenols umgekehrt wie gewöhnlich verfahren und die Pikraminsäure in den vorher mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol eintragen, so würde man nichts als Dinitrophenylsäure und keine Spur Diazodintrophenol erhalten.

Diazonitrophenol, $C_{12}H_3(NO_4)N_2O_2$, entsteht aus der Nitrophenaminsäure $C_{12}H_4(NO_4)(NH_2)O_2$; (nach Laurent und Gerhardt Diphenaminsäure mit verdoppelter Formel). Am zweckmässigsten wendet man ätherische Lösung an, weil im Aether das Diazonitrophenol nur wenig, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich ist. Es scheidet sich als braungelbe körnige Masse aus, die in kalter Salz- und Schwefelsäure leicht unverändert, in heissem Wasser nur sehr schwer und nicht ganz ohne Zersetzung sich löst und daraus beim Erkalten in kleinen gelben Prismen sich absetzt. Diese werden am Lichte roth und zersetzen sich unter 100° mit so furchtbarer Gewalt wie Knallquecksilber.

Diazonitrochlorphenol, $C_{12}H_2(NO_4)ClN_2O_2$, bildet sich in gleicher Weise, mag man den Alkohol erst mit salpetriger Säure sättigen und dann die Amidochlornitrophenylsäure eintragen oder umgekehrt verfahren. Die braunrothen Prismen sind nur wenig in Alkohol, Aether und heissem Wasser löslich und scheiden sich aus letzterem in grünlich goldgelben Blättern aus. Aus ihrer Lösung in concentriter Schwefelsäure erhält man bei Zusatz von Wasser fadenförmige Krystalle von mehreren Zoll Länge. Das Pulver ist gelb, röthet sich am Licht, verträgt 100° und verpufft in höherer Temperatur heftig.

Diazobenzaminsäure, $C_{28}H_{11}N_3O_8$, bildet sich auch wenn statt der alkoholischen eine wässerige Lösung der Benzaminsäure mit salpetriger Säure behandelt wird, aber dies Verfahren ist wegen der Unreinheit des Productes nicht empfehlenswerth. Dagegen erhält man ein gutes Resultat, wenn alkoholische Lösung von Benzaminsäure mit reinem salpetrigen Aether oder salpetrigsaurem Amyloxyd bis 30° erwärmt wird.

Die kleinen schön orangegelben mikroskopischen Prismen sind geruch- und geschmacklos, fast unlöslich in Wasser, Al-

kohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Aus Mineralsäuren, worin sie sich leicht lösen, können sie nicht wieder krystallisirt erhalten werden und ihre alkalischen Lösungen geben bei Neutralisirung mit Säuren eine gelbe gallertartige Masse. Bei 100° bleiben sie unverändert, bei 180° verpuffen sie.

Obwohl eine schwache Säure, treibt doch die Diazobenzaminsäure die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus und sättigt diese vollständig. Sie verbindet sich stets mit 2 Atomen Basis, kann aber nicht als zweibasige Säure angesehen werden, weil ihr ein zweiatomiges Radical und das Vermögen, saure Salze zu bilden, fehlt.

Das *Kalisalz*, $C_{28}H_9K_2N_3O_8$, scheidet sich in äusserst kleinen gelblich weissen Nadeln aus, die in der Mutterlauge lebhaft fluoresciren. Aehnlich ist das Natronsalz.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{28}H_9(NH_4)_2N_3O_8$, bildet mikroskopische Nadeln, die in wässriger Lösung durch Wärme leicht zersetzt werden.

Das *Barytsalz*, $C_{28}H_9Ba_2N_3O_8$, ein gelblich weisser krystallinischer Niederschlag, ist fast ganz in Wasser und völlig in Alkohol und Aether unlöslich. Auf Platinblech erhitzt verpufft es. Aehnlich ist das Kalksalz.

Das *Magnesiasalz* krystallisirt in Nadeln und löst sich leicht in Wasser.

Das *Silbersalz*, $C_{28}H_9Ag_2N_3O_8$, fällt durch doppelte Zersetzung neutraler Salzlösungen als grünlich gelbe Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, bei 100° beständig ist, in höherer Temperatur verpufft.

Das *Kupfersalz* ist grün, das Zinksalz gelb, amorph, unlöslich im Wasser.

Die Lösung des Kalisalzes färbt Quecksilberchlorid gelblich grün und Eisenchlorid gelb.

Der *Aethyläther der Säure*, $C_{28}H_9(C_4H_5)_2N_3O_8$, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 144°, erstarrt erst nach mehreren Tagen wieder und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Stickstoffentwickelung.

Der *Methyläther*, $C_{28}H_9(C_2H_3)_2N_3O_8$, bereitet durch Behandlung einer ätherischen Lösung des benzaminsauren Methyls mit salpetriger Säure, bildet kurze lanzenförmige, gelbe

Krystalle, oder kugelige krystallinische Massen, die bei 160° schmelzen und sonst dem vorigen gleichen.

Zersetzungen der Diazobenzaminsäure durch Wasserstoffsäuren.

Erhitzt man Diazobenzaminsäure mit starker Salzsäure, so entweicht Stickstoff und es scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, welche nach Reinigung mittelst Thierkohle in zarten weissen Nadeln anschiesst und alle Eigenschaften der Chlorbenzoësäure von Uslar's und Limpricht's besitzt. Aus der salzsauren Mutterlauge krystallisirt die durch ihren süsssauren Geschmack und ihr schönes Platinsalz gekennzeichnete salzsaure Benzaminsäure. Die Zerzetzung geschieht also nach der Formel

$C_{28}H_{11}N_3O_8 + 2HCl = N_2 + C_{14}H_5ClO_4 + C_{14}H_5(NH_2)O_4HCl$,

wofür die Menge des dabei aufgefangenen Stickstoffes Bestätigung ist.

Erhitzt man die trockene Diazobenzaminsäure in einem Rohr bis 180° — 190°, so giebt sie dieselbe Menge Stickstoff, wie im vorigen Versuch, und es sublimirt Benzaminsäure, während eine in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche geschmolzene Säure im Rückstand bleibt. Diese kann nur die Zusammensetzung $C_{14}H_4O_4$ haben, obwohl sie der Vf. nicht analysirt hat, denn

$$C_{28}H_{11}N_3O_8 - N_2 = \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Benzaminsäure}} + \underbrace{C_{14}H_4O_4}_{\text{Neue Säure}}.$$

Glüht man die Diazobenzaminsäure mit Natronkalk, so verwandelt sich nur 1 Aeq. N in Ammoniak, die andern beiden Aeq. entweichen als solche.

Die wässerige Jodwasserstoffsäure wirkt auf dieselbe Art, wie die Salzsäure auf die Diazobenzaminsäure. Es scheidet sich *Jodbenzoësäure* in rothen Krystallen aus, die durch Digestion der alkoholischen Lösung mit Thierkohle entfärbt und in weissen Blättern erhalten werden, während die Mutterlauge jodwasserstoffsaure Benzaminsäure in weissen Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und nicht in Aether *löslich* liefert.

Einwirkung der Halogene auf Diazobenzaminsäure.

Je nach der Anwendung im trockenen Zustand oder unter Mitwirkung von Wasser oder Alkohol sind die Producte der Einwirkung sehr mannigfaltig. Trockenes Brom bewirkt explosionsartige Zersetzung, wasserhaltiges liefert mehrere krystallisirbare Säuren. Unter diesen hat der Vf. näher untersucht, weil schön krystallisirt die

Brombenzoësäure, $C_{14}H_5BrO_4$, in langen perlglänzenden Tafeln, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; ferner die

Tribrombenzoësäure, $C_{14}H_3Br_3O_4$, in kleinen Nadeln, der vorigen ähnlich, unzersetzt flüchtig.

Chlor verhält sich ganz gleich wie Brom. Jod dagegen wirkt weniger energisch und greift trocken die Diazobenzaminsäure gar nicht an. Mit Wasser zugleich wirkend erzeugt es neben jodwasserstoffsaurer Benzaminsäure die *Jodoxybenzoësäure* $C_{14}H_5JO_6$, die in langen schmalen fast farblosen Tafeln krystallisirt, vorsichtig erhitzt ohne Zersetzung sublimirt und in Alkohol sich löst. Hier findet die Umwandlung so statt:

$$C_{28}H_{11}N_3O_8 + J_2 + \dot{2}H = C_{14}H_5JO_6 + C_{14}H_7NO_4.HJ + N_2.$$

Einwirkung der Salpetersäure auf Diazobenzaminsäure.

Wird gewöhnliche Salpetersäure mit Diazobenzaminsäure erhitzt, so erhält man nach sehr heftiger Einwirkung eine äusserst saure Flüssigkeit, aus der nach Absättigung mit Baryt ein in dicken gelben Nadeln krystallisirendes Salz gewonnen wird, dessen Säure die bisher unbekannte *Trinitrooxybenzoësäure* $C_{14}H_3(NO_4)_3O_6$ ist. Diese bildet schöne rhombische fast farblose Prismen, die sich sehr leicht in Wasser, Aether und Alkohol mit intensiv gelber Farbe lösen und thierische Stoffe gelb färbt, sehr bitter schmeckt, erhitzt schmilzt und dann verpufft. Ihre Salze sind fast alle in Wasser unlöslich, einige jedoch schön krystallisirt.

Das *Barytsalz*, $C_{14}HBa_2(NO_4)_3O_6$, scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten seiner wässerigen Lösung in dicken, concentrisch gruppirten gelben Nadeln aus, die sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether sich lösen und heftig explodiren.

Das *Ammoniaksalz* bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche gelbe Prismen.

Das *Silbersalz*, $C_{14}HAg_2(NO_4)_3O_6$, ebenfalls leicht löslich in Wasser, bildet gelbe Kugeln.

Die *Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diazobenzaminsäure* ist verschieden, je nachdem Wasser oder Alkohol anwesend ist. Die kochende wässerige Suspension liefert mit salpetriger Säure die von Gerland beschriebene Nitrooxybenzoësäure $C_{14}H_5(NO_4)O_6$. Die alkoholische Flüssigkeit liefert, sobald im Kochen während des Einleitens der salpetrigen Säure Lösung eingetreten ist, beim Verdampfen des Alkohols ein rothes Harz und Benzoësäure.

Ammoniak, in verdünnter Lösung, zersetzt beim Kochen die Diazobenzaminsäure in einen rothen amorphen sauren Körper, der in Alkohol leicht, in Wasser und Aether gar nicht sich löst und noch näher zu untersuchen ist, und in Benzaminsäure. Dasselbe geschieht durch verdünnte Kalilauge.

Diazoanisaminsäure, $C_{32}H_{15}N_3O_{12} = \begin{cases} C_{16}H_6N_2O_6 \\ C_{16}H_7(NH_2)O_6 \end{cases}$, selten Spuren von krystallinischer Structur verrathend, kann ohne Gefahr bis 100° erhitzt werden, auf Platinblech verpufft sie schwach und der Rückstand brennt schmelzend mit russiger Flamme. Ihre Salze enthalten wie die Diazobenzaminsäure 2 At. Metall und sind zum Theil sehr schön. In Wasser leicht zersetzlich, können sie trocken bis 160° ungestraft erhitzt werden. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen gelbe oder ziemlich gelbe Niederschläge.

Das *Kalisalz*, $C_{32}H_{13}K_2N_3O_{12} + 4\dot{H}$, durch Lösen von kohlensaurem Kali unter 80° in der Säure bereitet, scheidet sich aus der gelbgrünen Flüssigkeit in goldgelben ovalen Tafeln aus, die mit Alkohol gewaschen aber nicht leicht ohne Zersetzung aus warmem Wasser umkrystallisirt werden können. Sie glitzern in der Flüssigkeit, lösen sich leicht in warmem Wasser und werden daraus durch Alkohol als hellgelbes Pulver gefällt. Bei 180° verpuffen sie.

Das *Natronsalz*, $C_{32}H_{13}Na_2N_3O_{12} + 3\dot{H}$, bildet goldgelbe sechsseitige Tafeln, weniger löslich als das Kalisalz, im Uebrigen diesem sehr ähnlich.

Das *Ammoniaksalz*, dessen wässerige Lösung im Kochen leicht zersetzt wird, bildet ebenfalls goldgelbe Tafeln, das *Magnesiasalz* gelbe schwer lösliche Kugeln.

Das *Aethyloxydsalz*, $C_{32}H_{13}(C_4H_5)_2N_3O_{12}$, ist leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in schmalen gelbrothen Tafeln. Nicht ohne Zersetzung flüchtig. Hat die Eigenschaften einer schwachen Base.

Das *Methyloxydsalz* bildet gelbrothe Tafeln und gleicht dem vorigen sehr.

Die Zersetzungsproducte der *Diazoanisaminsäure* mit den verschiedenen Reagentien sind den oben bei der Diazobenzaminsäure angeführten ganz entsprechend, mit Ausnahme derer durch Brom- und Chlorwasserstoff.

Durch Jodwasserstoffsäure entstehen *Jodanissäure*, $C_{16}H_7JO_6$, röthliche kleine Nadeln, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und *jodwasserstoffsaure Anisaminsäure*, $C_{16}H_7(NH_2)O_6.HJ$, sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Tafeln oder Nadeln.

Durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure entstehen Anisaminsäure und eine noch nicht untersuchte braunrothe, in Wasser unlösliche Säure.

Ebenso zersetzen Alkalien im Kochen die Säure.

Salpetrige Säure zerlegt die in Alkohol suspendirte Diazo anisaminsäure in ein Harz und Anissäure:

$$C_{32}H_{15}N_3O_{12} + \ddot{N}\dot{H} + 2\ C_4H_6O_2 = \underbrace{2.C_{16}H_8O_8}_{\text{Anissäure}} + \underbrace{2.C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + N_4.$$

Diazotoluylaminsäure, $C_{32}H_{15}N_3O_8$, krystallisirt in geruch- und geschmacklosen gelben Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Alkalien unzersetzt und in Säuren unter Zersetzung sich lösen. Auf Platinblech verpuffen sie und verbrennen dann mit russiger Flamme. Ihr *Kalisalz* ist krystallinisch und leicht in Wasser löslich; ebenso das Natron- und Ammoniaksalz, letzteres zersetzt sich leicht beim Kochen.

Das *Barytsalz* ist ein unlöslicher gelber Niederschlag, das *Silbersalz* eine gallertartige unlösliche Masse.

Die Zersetzungsproducte der Säure gleichen denen der vorgenannten Azosäuren. Salpetersäure verwandelt sie in eine gelbe krystallisirbare leicht lösliche Säure, die wahrscheinlich

mit der Trinitrooxybenzoësäure homolog ist. Salpetrige Säure bildet, in Wasser wirkend, Derivate der Oxytoluylsäure, in Alkohol wirkend ohne Zweifel Toluylsäure. — Salzsäure erzeugt Chlortoluylsäure und salzsaure Toluylaminsäure. Aehnlich wirken Jod- und Bromwasserstoffsäure. Die *Jodtoluylsäure*, $C_{16}H_7JO_4$, ähnelt sehr der Jodbenzoësäure.

Diazocuminamidsäure, $C_{40}H_{23}N_3O_8 = \begin{cases} C_{20}H_{10}N_2O_4 \\ C_{20}H_{11}(NH_2)O_4 \end{cases}$ ist von diesen Säuren am schwierigsten zu bereiten und nur unter Abkühlung mit Eis und vorsichtiger Vermeidung alles Ueberschusses von salpetriger Säure. Sie krystallisirt in gelben mikroskopischen Prismen oder Tafeln, löst sich fast nicht in kaltem Alkohol, gar nicht in Wasser und zersetzt sich mit siedendem Weingeist sogleich.

Das *Barytsalz* ist ein gelblich weisses Pulver, das Silbersalz eine gelbe amorphe unlösliche Verbindung.

Dass bei der Darstellung aller dieser Säuren ein Ueberschuss von salpetriger Säure vermieden werden muss, ergiebt sich aus dem angeführten Verhalten der letzteren gegen dieselben. In jedem Fall wird die Atomengruppe NH_2 durch die salpetrige Säure eliminirt, an ihre Stelle setzt sich 1 Aeq. H und so regenerirt sich die ursprüngliche Säure, aus welchen durch Nitrirung und nachherige Amidirung die betreffende Amidsäure, welche zu den Versuchen dient, genommen worden war.

L.

Notizen.

1) Wirkung der Metalloïde auf das Glas und Gegenwart von Alkalisulfaten in allen Gläsern des Handels.

Aus einer grösseren Abhandlung von J. Pelouze über diesen Gegenstand (Compt. rend. t. 60, p. 985) theilen wir im Auszuge Folgendes mit:

Die Schmelzungen nachfolgender Glassätze wurden bei sehr starker Hitze theils in Tiegeln von weissem, *völlig* feuerfesten Thon, theils in Platintiegeln vorgenommen, welche in

Thontiegeln standen. Zum Vergleich war in dem Ofen immer ein zweiter Tiegel mit gewöhnlichem Glassatz aufgestellt.

1) Glas mit Kohlenstoff. (Mischung A.)

250 Sand
50 Kalkspath
100 Soda von 85 p.C.
2 Holzkohle

Das Glas war vollkommen homogen und dunkelgelb gefärbt. Bei Anwendung von 290 Sand ist das Glas weniger veränderlich an der Luft.

2) Glas mit Schwefel ebenso dargestellt ist in der Farbe nicht von 1) zu unterscheiden. Man kann die Menge des Schwefels wegen seiner Flüchtigkeit und Brennbarkeit natürlich sehr steigern. 6 Grm. Schwefelblumen gaben dieselbe Farbe wie 2 Grm. Kohle. Einige Glasfabrikanten glauben, dass durch Schwefel gefärbtes Glas weniger lange dem doppelten Einfluss der Luft und der Weissgluth widersteht, als Kohlenglas. Der Verf. hat aber beide Gläser während 48 Stunden im Fluss erhalten und keinen Unterschied bemerkt.

3) Glas mit Silicium. Statt der Kohle wurden 2,5 Grm. Silicium angewendet; das Glas war nach einigen Stunden geläutert und ebenso gelb wie 1 und 2 gefärbt.

4) Glas mit Bor. 2 Grm. Bor gaben ein Glas, welches leicht schmilzt und sich leicht läutert und sehr schön gelb gefärbt ist.

5) Glas mit Phosphor. Amorpher Phosphor mit dem Satz A gemischt, gab keine Färbung, jedenfalls weil der Phosphor sich verflüchtigt oder verbrennt. Wenn man aber diesem Satz 5—6 Grm. Phosphorcalcium zusetzt, so erhält man gleichfalls ein gelbes Glas.

6) Glas und Aluminium. Selbst sehr wenig Aluminium macht den Satz schwerschmelzbar und verzögert die Läuterung sehr, nach langem Schmelzen erhält man aber ein homogenes, gut geschmolzenes Glas, ohne viele Blasen und ebenso gelb gefärbt wie die übrigen.

7) Arsenik und Zink gaben keine gefärbten Gläser.

8) Die Färbung rührt nicht etwa von Silicium her, wie man wohl annehmen könnte. Es beweist diess namentlich

der nachfolgende Versuch, bei welchem eine Reduction von Silicium in verhältnissmässig so geringer Temperatur durchaus nicht angenommen werden kann.

9) Wirkung des Wasserstoffs auf Glas. Vollständig gereinigter Wasserstoff färbt das Glas in der Rothgluth gelb. Der Verf. liess Wasserstoff über gepulvertes Glas gehen, welches sich in einem Platinschiffchen in einer glühenden Porcellanröhre befand. Das Glas war weniger schön und weniger intensiv gelb gefärbt als mit Kohle, Bor etc., aber die Farbe war ganz deutlich wahrnehmbar. Es ist auffallend, dass diese in den Laboratorien so oft vorkommende Färbung des Glases durch Wasserstoff bis jetzt noch nicht erwähnt wurde.

Da wie schon erwähnt, die Färbung in diesem Falle nicht von reducirtem Silicium herrühren kann und der Vf. andererseits schon vor mehreren Jahren in allen käuflichen Glassorten nicht unbedeutende Mengen von Sulfaten gefunden hat, so kam derselbe auf den Gedanken, es möge die Färbung hier durch ein entstehendes Sulfür hervorgebracht worden sein. Der Versuch bestätigte diese Ansicht. Als nämlich über feingepulvertes Glas, welches ziemlich reich an Sulfaten war, in der Rothgluht Wasserstoff geleitet wurde, konnte in dem Glase nachher die Gegenwart eines Sulfürs nachgewiesen werden. Ebenso gab die Mischung A mit einigen Procenten Natronsulfat geschmolzen und dann im Wasserstoffstrom geglüht ein sehr dunkelgelbes Glas, in welchem durch die Reagentien leicht ein Alkalisulfür nachgewiesen werden konnte. Weil auch der Umstand, dass noch kein Chemiker die Gegenwart von Sulfaten in dem Glase nachgewiesen hatte, von grösster Wichtigkeit in Bezug auf unsere Kenntnisse über das Glas ist, so untersuchte der Vf. nochmals verschiedene Gläser auf Schwefel, der ohne allen Zweifel als Sulfat im Glase enthalten ist und fand ihn auch in folgenden Glassorten: Spiegelglas, Fensterglas, weisses Hohlglas, böhmisches Glas, Bouteillenglas und Glas, welches der Verf. 1863 aus Pompeji mitgebracht hatte.

Im Spiegelglas fanden sich 1—3 p.C. Natronsulfat. Das Schmelzen, Läutern und Abkühlen dieser Glassorte dauerte *im Allgemeinen* 18—24 Stunden; es enthielt aber als man es

120 Stunden den gleichen Verhältnissen aussetzte, immer noch 7 Sulfat pro Mille und doch noch so viel Kieselsäure, als die Praxis gestattet in das Glas zu bringen.

Das pompejanische Glas enthielt 2 p.C. Natronsulfat; das böhmische 2,2 p.C. Kalisulfat und die anderen erwähnten Glassorten 1—3½ p.C. Natronsulfat.

Es ist bekannt, dass die Glasfabrikanten entweder schwefelsaures oder kohlensaures Natron anwenden, nun enthält aber das gewöhnlich verwendete 85 bis höchstens 90-procentige kohlensaure Natron immer noch schwefelsaures Natron und erst eine 92,5 procentige Soda ist frei von Sulfat, sie würde aber jedenfalls auch ein homogeneres und weniger veränderliches Glas liefern, als die billigere unreinere Soda.

Das schwefelsaure Natron ist im Glase ohne Zweifel im freien Zustande enthalten und gleichsam als eine Verunreinigung anzusehen, die in der Praxis auch durch stärkste und anhaltendste Hitze nicht entfernt werden kann, während man natürlich im Platintiegel das Sulfat wegglühen kann.

Schon vor 10 Jahren beobachtete der Vf., dass die reinsten und bestgeläuterten Gläser, wenn man sie sehr fein reibt, sehr stark verändert werden und dass sie einige Zeit dann an der Luft stehend, mit Säuren aufbrausen wie Kreide; sie geben, wenn man sie z. B. 24 Stunden in einer Achatschale reibt, an Wasser fast alles schwefelsaure Natron ab. Jedenfalls ist also diese leichte Veränderlichkeit der Gläser durch die Gegenwart von Sulfaten ganz oder doch wenigstens theilweise bedingt.

Dass nun aber endlich die oben erwähnten Färbungen durch Kohle, Silicium etc. nicht von diesen Stoffen herrühren, sondern von Sulfüren, welche durch Einwirkung dieser Stoffe auf Natronsulfat entstehen, beweist nachstehender Versuch.

10) Es wurden 250 Grm. weisser Sand, 100 reines kohlensaures Natron, 50 reiner kohlensaurer Kalk und 2 Grm. aus Stärke dargestellter Kohle in einem Platintiegel zusammengeschmolzen und ein vollkommen farbloses Glas erhalten. Das gleiche Resultat zeigte sich, als statt der Kohle Bor, Silicium oder Wasserstoff angewendet wurde. Setzt man aber diesen Mischungen nur ¼ p.C. Natronsulfat vor dem Schmelzen zu, so

erhält man ein schwachgelb gefärbtes Glas, mit $^1/_2$ p.C. ist die Farbe schon viel deutlicher und mit 2—3 p.C. ganz ausgeprägt. Man könnte fast die Menge eines Sulfats in einem Glase dadurch bestimmen, dass man seine Farbe, die es beim Glühen mit Kohle annimmt, mit Probeobjecten vergleicht.

Das *reine* Glas (wie der Vf. ein von Sulfaten freies nennt) wird durch Schwefel oder durch Sulfür eines Alkali oder einer Erde gelb gefärbt.

Als 250 Grm. weisser Sand, 100 Grm. 90grädige Soda, 50 Grm. kohlensaurer Kalk mit 10 bis 20 p.C. Schwefelcalcium *) geschmolzen wurden, entstand ein sehr dunkelgelbes, kaum durchsichtiges Glas. 2,5 p.C. Schwefelcalcium lieferten ein viel helleres gelbes Glas, als man erwarten sollte und 1,25 p.C. = 5 Grm. Calciumsulfür gaben ein farbloses Glas. Mit 5,5 Grm. Sulfür war das Glas auch noch fast farblos, mit 6 Grm. hatte es aber die Farbe der natürlichen Schwefelkrystalle; sowie also die Menge des Schwefelcalciums 5,5 Grm. = $1^1/_3$ p.C. der Mischung übersteigt, tritt Färbung ein, indem nicht mehr alles zugesetzte Sulfür oxydirt werden kann.

2) Ueber die Veränderung der Gutta Percha.

Durch eine grosse Anzahl von Analysen der Gutta Percha, die zur Umkleidung von Telegraphen-Cabeln gedient hatte, und theils gesund geblieben, theils angegriffen war, ist W. A. Miller zu dem Resultat gelangt, dass die Veränderung in einer Oxydation besteht (Journ. Chem. Soc. [2] **3**, Oct. 1865, p. 273).

Alles was der Oxydation entgegenwirkt, ist ein Schutzmittel für die Gutta. Am besten hält sie sich völlig unter Wasser getaucht und ganz besonders unter Seewasser. Abwechselndes Befeuchten und Trocknen, namentlich am Sonnenlicht, hat eine schnelle Zerstörung zur Folge, indem die Gutta brüchig, zerreiblich und harzig wird. Dabei nimmt sie allmählich an Gewicht zu, ebenso an Löslichkeit in Alkohol und verdünnten Alkalien. Ein Antheil aber bleibt immer unverändert.

*) Erhalten durch Rothglühen eines Gemenges von 250 Grm. Holzkohle mit 2 Kilo Gyps; enthielt noch etwas Sulfat.

Die reine weisse Gutta Percha bildet eine poröse milchweisse Masse, die sich völlig in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und den gewöhnlichen Lösungsmitteln der Gutta Percha löst. Sie besteht aus $C_{40}H_{30}$.

		Ber.
C	88,96	88,88
H	11,04	11,12

Bei 100° wird sie weich, schmilzt aber nicht, verliert eine Spur Wasser und absorbirt allmählich Sauerstoff, wodurch sie braun, brüchig und harzig wird. Die Gewichtszunahme beträgt etwa 5 p.C. Der oxydirte Antheil ist unlöslich in Benzol und wenn er von unveränderter Gutta befreit ist, enthält er bisweilen 25 p.C. Sauerstoff.

Die käufliche Gutta Percha des Handels enthält dieses Oxydationsproduct bis zum Betrage von etwa 15 p.C. in Gestalt eines weichen Harzes. Ihre Zusammensetzung ist in 100 Th.

Reine Gutta	79,70
Weiches Harz . . .	15,10
Vegetabilische Faser .	2,18
Feuchtigkeit	2,50
Asche	0,52

Bei 100° getrocknet besteht sie nach Abzug der Asche aus

Kohlenstoff	84,66
Wasserstoff	11,15
Sauerstoff	4,19

Sie schmilzt bei 100°, löst sich bis auf wenige Flocken fasriger Masse in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether und giebt an Alkohol etwas weiches Harz ab, welches aus

76,15 Kohlenstoff,
11,16 Wasserstoff,
12,69 Sauerstoff

besteht. Die aus der Benzollösung durch Alkohol ausgefällte reine Gutta enthält nur 0,74 p.C. Sauerstoff, wahrscheinlich aus ein wenig Verunreinigung vom Harze anhängend.

Käufliche Gutta Percha kann man mit wenig Veränderung Jahre lang aufbewahren, sowohl in Wasser wie in Luft, wenn nur das Licht ausgeschlossen ist.

Wenn Gutta Percha in gekochtes oder ungekochtes Leinöl, schwedischen Theer oder Kohlentheer eingetaucht ist, so bleibt

sie unverändert (wenigstens während 9 Monaten), aber die Theile welche aus der Flüssigkeit herausragen, werden brüchig und verlieren ihre Textur.

Die Telegraphencabel, welche bis zu 7 Jahre lang völlig unter Wasser gelegen, enthielten die Gutta Percha ihrer Umkleidung unverändert, bei denjenigen aber, welche in Erde versenkt waren, hatte sich die Gutta Percha mehr oder weniger in eine zerreibliche Masse verwandelt, in dem Maasse, wie die Bildung des Harzes zugenommen hatte. Dieses letztere löste sich nicht in Aether, nur spärlich in Benzol, aber leicht in heissem Alkohol und verdünnten Alkalien.

---

3) Ueber die Farb- und Extractiv-Stoffe des Urins.

Die verhältnissmässig so geringe Kenntniss über die chemische Natur der Harnfarbstoffe hat E. Schunck durch neue Untersuchungen zu erweitern unternommen. Wir theilen die ohne experimentelle Beläge gegebenen Resultate derselben nachstehend mit. (Proceed. of the Royal Soc. 15, No. 80, p. 1.)

Der Vf. theilt die Urinfarbstoffe in drei Klassen, nämlich

1) solche, die man gelegentlich in Folge von Krankheit oder eines anomalen Zustandes des Organismus im Harn gefunden hat,

2) solche, die durch freiwillige Zersetzung oder durch Einwirkung von Reagentien auf farblose oder gefärbte Bestandtheile des Urins sich bilden,

3) solche, die im normalen Urin vorkommen und dessen gewöhnliche Farbe verursachen.

Klasse 1 theilt der Vf. in blaue, purpurne oder rothe, und schwarze oder braune, Klasse 2 in blaue, rothe oder braune und Klasse 3 rechnet er nicht zu den bestimmten Farbstoffen, sondern nennt sie *Extractivstoffe*, aus denen die meisten Farbstoffe erst entstehen. Auf sie hat der Vf. seine jüngsten Bemühungen besonders gerichtet, da sie am wenigsten bekannt und am schwierigsten rein darzustellen sind. Alle diejenigen Stoffe, welche von früheren Untersuchern als in Wasser unlösliche gewonnen wurden, betrachtet er als Zersetzungsproducte.

Um die Extractivstoffe möglichst rein und unzersetzt abzuscheiden, verdampfte der Vf. alle Lösungen, bei gewöhnlicher

Temperatur in einen Luftstrom und analysirte sie als Bleiverbindungen, da sie auf keine andere Weise in geeignetem Zustande erhalten werden konnten. Das Ergebniss war folgendes:

Der menschliche Urin enthält wenigstens zwei besondere Extractivstoffe, von denen der eine in Alkohol und Aether, der andere nur in Alkohol, nicht in Aether, sich löst. Die Existenz eines in Alkohol und Aether unlöslichen Extractivstoffes ist sehr zweifelhaft.

Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist etwas schwankend, ohne dass man einen Unterschied in Ansehen und Eigenschaften wahrnehmen kann; aber die Schwankungen kommen nicht auf Rechnung verschiedener Eigenschaften des Urins oder der Quelle, welcher er entlehnt ist, sondern der bei den Darstellungsverfahren unvermeidlichen kleinen Zersetzungen.

Ganz rein besteht der in Alkohol und Aether lösliche Extractivstoff aus $C_{86}H_{51}NO_{52}$ und der in Alkohol lösliche und in Aether unlösliche aus $C_{38}H_{27}NO_{28}$.

Der blaue Farbstoff aus Klasse 1, der früher häufig als Cyanurin, und der aus Klasse 2, der als Uroglaucin bezeichnet wurde, gilt jetzt allgemein als Indigblau. Der rothe Farbstoff aus Klasse 1, der bald rosige Säure, bald Uroerythrin, bald Purpurin genannt wurde, ist nicht näher bekannt. Der rothe Farbstoff aus Klasse 2, den Heller Urrhodin nannte, ist ohne Zweifel Indigroth, welches ebenso wie das Indigblau seine Entstehung dem vom Vf. im Harn nachgewiesenen Indican verdankt. Der schwarze oder braune Farbstoff aus Klasse 1 ist oft ein Gemisch von blauen und purpurfarbigen gewesen und aus Klasse 2 ein Zersetzungsproduct durch starke Säuren, für welches der Vf. die Formel der Anthranilsäure $C_{14}H_7NO_4$ gegeben hat. Darauf beruhte schon der frühere Schluss des Vf., dass das Indican chemisch zwischen der Substanz der Gewebe und den gewöhnlichen Extractivstoffen des Urins stehe.

---

4) Anwendung des Thonerde- und Magnesiabiphosphats bei Gewinnung des Zuckers.

Ueber diesen Gegenstand sind der französischen Akademie zwei Mittheilungen gemacht worden, aus denen wir Folgendes entnehmen.

Alvaro Reynoso (Compt. rend. t. 60, p. 1292) theilt mit, dass seit 1860 in einer Zuckerfabrik auf Cuba das saure Thonerdephosphat mit grossem Vortheil bei Scheidung des Zuckersaftes angewendet werde. Man setzt dasselbe dem Rohrzuckersafte zu und behandelt ihn dann mit nicht zu viel Kalk, wodurch freie Thonerde und phosphorsaurer Kalk entstehen. Die Scheidung ist eine fast vollständige und es bleiben im Safte nur einige der stets darin vorhandenen Salze zurück, da auch die färbenden Stoffe natürlich mit der Thonerde niederfallen.

Zur Abscheidung des Wassers bedient sich der Vf. nicht wie bisher der Wärme, wodurch so viele Veränderungen im Safte hervorgerufen werden, sondern er kühlt den Saft in geeigneter Weise ab. Dabei verwandelt sich derselbe in ein Magma, das aus kleinen Eisnadeln und einem mehr oder weniger dichten Syrup besteht und welches durch einen Centrifugalapparat geschieden wird. Der ablaufende Syrup wird dann in der Leere eingedampft.

L. Kessler-Desvignes theilt in Bezug darauf mit (Compt. rend. t. 60, p. 1358), dass ihm bereits im März 1861 und Decbr. 1863 die Anwendung des Thonerdebiphosphats patentirt worden ist. Er habe aber in der Praxis das Magnesiabiphosphat der Thonerdeverbindung vorgezogen, namentlich weil es billiger als diese ist. Diese Verbindungen verhindern die schleimige und die Milchsäure-Gährung und sind namentlich wegen dieser antiseptischen Wirkung so hoch zu schätzen. Dann aber auch weil sie eine sogenannte neutrale Scheidung gestatten, welche besonders in Bezug auf Färbung der Säfte grosse Vorzüge der alkalischen Scheidung gegenüber hat, wie sie bei ausschliesslicher Anwendung von Kalk stattfindet.

LI.

Ueber einige salpetrigsaure Nickel- und Kobaltverbindungen.

Von

O. L. Erdmann.

Zur Trennung von Nickel und Kobalt wird bekanntlich oft ein Verfahren angewendet, welches sich auf das verschiedene Verhalten der Kobalt- und Nickelsalze gegen salpetrigsaures Kali und auf die Bildung der von Fischer (Pogg. Ann. 72, 477 und 74, 124) entdeckten und später von St. Evre (d. Journ. 54, 84 und 58, 185) besonders aber von A. Stromeyer (Ann. der Chem. und Pharm. 96, 218, dieses Journ. 67, 182) näher untersuchten gelben Kobaltverbindung, des sogenannten salpetrigsauren Kobaltoxydkalis gründet.*) Das Nickel giebt keine diesem entsprechende Verbindung. Beim Vermischen von Nickelchlorid, oder besser von essigsaurem Nickeloxydul, mit salpetrigsaurem Kali bildet sich das zuerst von Fischer als eine in Wasser ziemlich leicht mit grüner Farbe lösliche, in bräunlichrothen Octaëdern krystallisirende Verbindung beschriebene salpetrigsaure Nickeloxydulkali, welches später von Lang und von Rammelsberg (Pogg. Ann. 118, 294) genauer untersucht worden ist. Sie fanden durch Bestimmung des Nickeloxydul- und Kaligehaltes für das wasserfreie Salz die Formel $2\dot{K}\ddot{N} + \dot{N}i\ddot{N}$. Ich habe die gleiche Zusammensetzung (15,26 NiO und 37,9 KO) erhalten und kann der Analyse noch eine Stickstoffbestimmung hinzufügen.

0,913 Grm. getrocknetes Salz, in einer Kohlensäureatmosphäre mit Kupferspänen und Kupferoxyd geglüht, gaben bei 733,15 Mm. Barometer nnd 14° C. 137,5 Cbc. Stickstoff = 124,12 Cbc. corrigirt = 0,1557 Grm. N = 0,4226 NO_3 = 17,05 p.C. N = 46,29 p.C. NO_3, während die Formel fordert 46,39 p.C.

Bei einer von mir ausgeführten Wasserbestimmung des krystallisirten Salzes verloren 2,505 Grm., bei 100° getrocknet,

*) Vgl. insbesondere H. Rose, Pogg. Ann. 110, 411.

0,094 Grm. = 3,67 p.C. Wasser, was einem Aequivalente = 3,5 p.C. entspricht.

Zur Vergleichung des Salzes mit den im Nachfolgenden zu beschreibenden Verbindungen will ich seine Zusammensetzung durch die Formel ausdrücken

$$\left.\begin{matrix}NiO\\KO\\KO\end{matrix}\right\} 3NO_3 + HO.$$

Ohngeachtet der grossen Verschiedenheit im Verhalten der Kobalt- und Nickellösungen gegen salpetrigsaures Kali, ist doch die Anwendung des letzteren zur qualitativen sowie zur quantitativen Trennung von Kobalt und Nickel nicht thunlich bei Anwesenheit von alkalischen Erden. Herr Dr. Künzel, Director der Nickelfabrik zu Val Benoit bei Lüttich, theilte mir mündlich mit, dass völlig kobaltfreie Nickellösungen, welche Chlorcalcium enthalten, mit überschüssigem salpetrigsauren Kali einen gelben in Wasser schwer löslichen Niederschlag geben, welcher der gelben Kobaltverbindung sehr ähnlich ist. Diese Mittheilung bildete den Ausgangspunkt einer Reihe von Versuchen, deren Resultate ich im Folgenden darlegen will. Ich habe gefunden, dass selbst ein sehr geringer Kalkgehalt in kobaltfreien Nickellösungen durch den nach Zusatz von überschüssigem salpetrigsauren Kali allmählich sich bildenden gelben Niederschlag erkannt werden kann; die Bildung desselben geht tage- ja wochenlang fort. Nickellösungen bei deren Darstellung, z. B. aus dem käuflichen Würfelnickel, man nicht besondere Vorsichtsmassregeln zur Abscheidung jeder Kalkspur getroffen hat, geben stets diesen Niederschlag, indem das Würfelnickel mechanisch Kalk eingeschlossen enthält. Selbst ein aus ammoniakalischer Lösung durch Fällung mit Schwefelammonium unter gewöhnlichen Umständen bei nicht völlig abgehaltenem Luftzutritt bereitetes und ausgewaschenes Schwefelnickel gab beim Auflösen in Königswasser ein Chlorid, in welchem durch die Bildung des gelben Niederschlages und dessen Prüfung vor dem Spectroskop Kalk sich nachweisen liess. Vollkommen kalkfreies Nickeloxydul habe ich mir nur dadurch verschaffen können, *dass ich* eine Lösung von Nickelchlorür in Ammoniak, zu

welcher kohlensaures Ammoniak gesetzt und von welcher der ausgefällte kohlensaure Kalk nach längerem Stehen abfiltrirt worden war, nach starker Verdünnung mit Wasser zum Sieden erhitzte, wobei ein ganz reines Nickeloxydul-Hydrat sich ausschied. Es genügt aber, die salzsaure Lösung dieses Hydrats durch ein nicht mit Säure ausgezogenes Papierfilter laufen zu lassen, um sie so kalkhaltig zu machen, dass sie, gehörig concentrirt und mit salpetrigsaurem Kali versetzt, nach einiger Zeit deutlich einen gelblichen Niederschlag giebt. Wendet man das salpetrigsaure Kali zur Auffindung kleiner Mengen von Kobalt in Nickellösungen an, so wird man nie versäumen dürfen, den etwa entstehenden Niederschlag spectralanalytisch auf Kalk und vor dem Löthrohre auf Kobalt zu prüfen. Das salpetrigsaure Nickeloxydulkali ist ein empfindliches Reagens auf Kalk uud mit Vortheil als solches anwendbar, wo der Kalk neben Nickel vorkommt, das eben so wie der Kalk von Kleesäure gefällt wird, nur ist zu bemerken, dass der Niederschlag immer erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit erfolgt.

Ganz ähnlich wie Kalk wirken auch Baryt und Strontian, d. h. auch sie veranlassen unter den angegebenen Bedingungen gelbe krystallinische in Wasser schwerlösliche Niederschläge von entsprechender Zusammensetzung.

Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Kalk.

Dieses Salz bildet den gelben Niederschlag, welcher beim Vermischen einer kalkhaltigen Nickellösung mit überschüssigem salpetrigsauren Kali*), oder beim Zusammenbringen einer Lösung von salpetrigsaurem Nickeloxydul-Kali mit Chlorcalcium entsteht. Aus concentrirten Lösungen, welche viel Chlorcalcium enthalten, fällt die Verbindung so vollständig heraus,

*) Als bequeme Methode zur Darstellung des salpetrigsauren Kalis empfehle ich, Salpeter mit dem Mehrfachen seines Gewichts Eisenfeile oder Eisenbohrspänen in einem gusseisernen Tiegel bei sehr mässiger Glühhitze zu schmelzen. Sobald eine herausgenommene Probe, die man in Wasser gelöst und filtrirt hat, mit Schwefelsäure eine starke Entwickelung von salpetriger Säure giebt, giesst man die Masse aus und füllt den Tiegel aufs Neue. Die Lösung der Schmelze wird stark concentrirt, um den *grössten Theil* des unzersetzt gebliebenen Salpeters auskry-

dass die überstehende Flüssigkeit nur blassgrünlich gefärbt bleibt. Freie Essigsäure, wenn sie nicht in sehr grossem Ueberschusse vorhanden ist, verhindert die Bildung des Niederschlages nicht. Derselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heissem, besonders siedendem, löst er sich ziemlich reichlich mit grüner Farbe. Indessen wird immer ein Theil der Verbindung beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von Stickoxyd und Ausscheidung eines grünen salpetrige Säure enthaltenden Niederschlages, der wesentlich Nickeloxydulhydrat oder eine sehr basische Verbindung von Nickeloxydul mit salpetriger Säure und Wasser ist, zersetzt. Ist die Verbindung durch rasche Fällung erzeugt und darum sehr fein zertheilt, so zersetzt sie sich theilweise schon beim Waschen mit kaltem Wasser. Bei dem langsamer ausgeschiedenen mehr krystallinischen Niederschlage geschieht dies nicht merklich. Die in der Wärme bereitete concentrirte wässerige Lösung setzt beim Erkalten einen gelben Bodensatz ab, zum Theil erfolgt aber die Ausscheidung, besonders bei längerem Stehen, der erkalteten und freiwillig verdunstenden Flüssigkeit in Gestalt eines gelben Pulvers, das eine Haut auf der Oberfläche bildet, die der Flüssigkeit nicht adhärirt, sich beim Bewegen des Gefässes faltet und ähnlich wie auf Wasser gestreutes Lycopodium sich verhält.

Die rasch ausgeschiedene Verbindung zeigt unter dem Mikroskop nur durchsichtige unbestimmt eckige Körner, die langsamer ausgeschiedene dagegen besteht aus durchsichtigen gelblichen, oft sehr schön ausgebildeten, regulären Octaëdern. Grössere Krystalle zu ziehen, gelang mir nicht. In Alkohol ist das Salz unlöslich und es scheidet sich bei Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung aus.

Bei 130° — 140° giebt die Verbindung kein Wasser ab.

---

stallisiren zu lassen, sodann mit salpetriger Säure, aus Stärke und Salpetersäure entwickelt, vollständig gesättigt oder übersättigt und der Ueberschuss durch gelindes Abdampfen wieder entfernt.

Herr H. Tromsdorff in Erfurt liefert sehr reines salpetrigsaures Kali in fester Form zum Preise von circa 2 Thaler per Pfund. Ich bedauere diese Quelle nicht früher gekannt zu haben, da die Bereitung grösserer Massen des Salzes sehr zeitraubend und nicht wohlfeil ist.

Stärker erhitzt schmilzt sie unter Schwärzung und Entwickelung salpetriger Säure. Wasser zieht aus der geglühten Masse Kalk und salpetrigsaures Kali aus, unter Zurücklassung von Nickeloxydul.

Zur Bestimmung der Basen wurde die Substanz in einem geräumigen bedeckten Platintiegel stark geglüht und der Rückstand mit Wasser ausgezogen das durch Essigsäure sehr schwach angesäuert war, wobei sich der Kalk löste, das Nickeloxydul aber ungelöst zurückblieb. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Kalk mit Kleesäure abgeschieden und dann entweder als kohlensaurer oder als Aetzkalk, das Kali endlich als schwefelsaures oder als Chlorkalium bestimmt.

1,6678 Grm. gaben
0,2655 Grm. Nickeloxydul = 15,91 p.C.
0,631 Grm. schwefelsaures Kali = 0,3412 Grm. Kali = 20,46 p.C.

2,441 Grm. gaben
0,400 Grm. Nickeloxydul = 16,38 p.C.
0,29575 Grm. Kalk = 12,11 p.C.

1,541 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben
0,244 Grm. Nickeloxydul = 15,83 p.C.
0,327 Grm. kohlensauren Kalk = 0,1831 Grm. Kalk = 11,88 p.C.
0,487 Grm. Chlorkalium = 0,307 Grm. Kali = 19,92 p.C.

Hieraus ergiebt sich die Formel

$$\left.\begin{matrix}NiO\\CaO\\KO\end{matrix}\right\} 3NO_3$$

	Ber.	Gef.
NiO	16,54	16,05
CaO	12,35	11,99
KO	20,78	20,21
$3NO_3$	50,30	—

Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Baryt.

Man erhält dieses Salz durch Vermischen einer mit Chlorbaryum versetzten Lösung von Nickelchlorür mit überschüssigem salpetrigsauren Kali als braungelben krystallinischen Niederschlag, der sich bei langsamer Bildung sehr fest an die Gefäss-

wände als dichte Krystallkruste anlegt. In kaltem Wasser ist das Salz wenig löslich, in heissem löst es sich und krystallisirt daraus in mikroskopischen Würfeln mit Octaëderflächen. Beim Erhitzen mit Wasser verhält es sich wie das Kalksalz.

Die Analyse führte zu der Formel

$$\left.\begin{matrix}NiO\\BaO\\KO\end{matrix}\right\} 3NO_3.$$

Ich führe die Details der Analyse nicht an, da das Salz schon von Lang (Pogg. Ann. 118, 296 u. dies. Journ. 86, 295) mit ganz gleichem Resultate analysirt worden ist. Zur Bestätigung der Formel will ich nur hinzufügen, dass beim Glühen des Salzes mit Kupfer und Kupferoxyd zum Behufe der Stickstoffbestimmung nur Spuren von Wasser erhalten wurden. Lang erhielt das Salz beim Vermischen von essigsaurem Nickeloxydul mit dem von ihm dargestellten salpetrigsauren Baryt-Kali oder von salpetrigsaurem Nickeloxydul-Kali und essigsaurem Baryt.

Salpetrigsauren Nickeloxydul-Baryt erhielt Lang (a. a. O.) durch Vermischen von essigsaurem Nickeloxydul mit salpetrigsaurem Baryt als gelbrothen Niederschlag von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix}NiO\\BaO\\BaO\end{matrix}\right\} 3NO_3.$$

Ich erwähne dieses Salz weil es mit dem salpetrigsauren Nickeloxydul-Kali und dem salpetrigsauren Nickeloxydul-Kali-Baryt eine interessante Gruppe bildet. In Bezug auf die Eigenschaften dieses salpetrigsauren Nickeloxydul-Baryts kann ich der von Lang gegebenen Beschreibung hinzufügen, dass es beim Aufbewahren sich zersetzt unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe und mit Hinterlassung einer grünlichweissen Salzmasse.

Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Strontian.

Das Salz entsteht wie das entsprechende Barytsalz wenn eine strontianhaltige Nickellösung mit überschüssigem salpetrigsauren Kali versetzt wird. Es bildet einen röthlichgelben krystallinischen Niederschlag dessen Farbe zwischen der des

Kalk- und Barytsalzes in der Mitte steht. Gegen Wasser verhält es sich wie das Barytsalz; aus der erkaltenden Lösung scheidet es sich in sehr harten, aus mikroskopischen Würfeln bestehenden Krusten aus. Beim Erhitzen auf 140° verliert es kein Wasser.

1,908 Grm. gaben

0,274 Grm. Nickeloxydul = 14,4 p.C.

0,679 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,383 Grm. SrO = 20,07 p.C.

0,679 Grm. schwefelsaures Kali = 0,367 Grm. Kali = 19,22 p.C.

entsprechend der Formel:

$$\left.\begin{matrix}NiO\\SrO\\KO\end{matrix}\right\} 3NO_3$$

	Ber.	Gef.
NiO	14,97	14,4
SrO	20,67	20,07
KO	18,81	19,22
$3NO_3$	45,53	—

Den vorstehend beschriebenen Nickeloxydulverbindungen entsprechen drei Kobaltoxydulverbindungen. Kobaltchlorür in concentrirter Lösung mit Chlorcalcium und ebenfalls concentrirter Lösung von salpetrigsaurem Kali im Ueberschusse versetzt giebt einen schwarzgrünen krystallinischen Niederschlag. Noch schöner tiefgrün ist der Niederschlag welcher in einer Mischung von Kobaltchlorür mit Chlorbaryum oder Chlorstrontium bei Zusatz von überschüssigem salpetrigsauren Kali entsteht. Die Niederschläge bilden sich nur in concentrirten Lösungen, durch Auswaschen mit Wasser werden sie zersetzt und verwandeln sich in gelbe Pulver. Selbst beim Abfiltriren und Auspressen zwischen Papier werden sie wenigstens theilweise gelb, so dass es den Anschein hat, als finde dabei eine Oxydation auf Kosten der Luft statt. Dies ist aber nicht der Fall, wie Versuche im geschlossenen Raume bewiesen, bei denen keine Spur von Absorption sich zeigte. Schnell ausgetrocknete kleine Mengen des Salzes bleiben dunkelgrün, so wie sie aber von Wasserdämpfen getroffen werden, färben

sie sich gelb. Die Gelbfärbung der Salze, von welchen man die Flüssigkeit worin sie sich bildeten, abgegossen hat, tritt sofort ein, wenn man sie mit vielem ausgekochten Wasser übergiesst. Das Wasser färbt sich dabei rosenroth. Wird die rothe Flüssigkeit vom gelben Salze abfiltrirt und zur Trockne eingedampft, so giebt sie wieder eine dunkelgrüne Masse, die bei neuem Wasserzusatze oder bei Berührung mit heissem Wasserdampfe abermals gelb wird. Da die Salze sich nicht auswaschen lassen, so konnte die Analyse nur annähernd richtige Resultate geben. Zum Behufe der Analyse wurden sie blos zwischen Papier ausgepresst und schnell, zuletzt bei 140°, ausgetrocknet.

Salpetrigsaurer Kobaltoxydul-Kali-Kalk.

1,037 Grm. gaben
0,169 Grm. Kobaltoxydul*) = 16,30 p.C.
0,126 Grm. Kalk = 12,21 p.C.
0,446 Grm. schwefelsaures Kali = 0,2412 Grm. Kali = 23,25 p.C.

Hieraus ergiebt sich

$$\left.\begin{matrix}CoO\\CaO\\KO\end{matrix}\right\} 3\,NO_3$$

	Ber.	Gef.
CoO	16,54	16,30
CaO	12,35	12,21
KO	20,78	23,25
NO_3	50,30	—

Salpetrigsaurer Kobaltoxydul-Kali-Baryt und salpetrigsaurer Kobaltoxydul-Kali-Strontian.

Die Analyse des dunkelgrünen Barytsalzes, das unausgewaschen, nur unvollkommen durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit, zur Analyse verwendet werden musste, gab sehr unbefriedigende Resultate, die aber doch, zusammengehalten mit den Analysen des Kalksalzes

*) Die hier und im Folgenden angegebenen Wägungen von Kobaltoxydul geschahen nach heftigem Glühen desselben über der Gebläselampe in einer Atmosphäre von Kohlensäure, in welcher die geglühte *Masse erkalten* gelassen wurde, nach der von Russel (Ann. d. Chem.

und des Strontiansalzes, keinen Zweifel über die Zusammensetzung der Verbindung zulassen.

Beim Trocknen verlor das Salz kein Wasser.

1,6895 Grm. gaben mit Schwefelsäure behandelt

0,4525 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,21895 Grm. Oxydul = 12,96 p.C.

0,626 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,411 Grm. Baryt = 24,3 p.C.

0,690 Grm. schwefelsaures Kali = 0,37315 Grm. Kali = 22,09 p.C.

Die Formel des Salzes ist

$$\left.\begin{matrix}CoO\\BaO\\KO\end{matrix}\right\} 3NO_3.$$

	Ber.	Gef.
CoO	13,6	12,96
BaO	27,8	24,30
KO	17,1	22,09

Näher kam die gefundene Zusammensetzung des Strontiansalzes der berechneten:

2,158 Grm. gaben

0,6229 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,3014 Grm. Oxydul = 13,96 p.C.

0,7365 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,415 Grm. Strontian = 19,2 p.C.

0,8936 Grm. schwefelsaures Kali = 0,438 Grm. Kali = 22,3 p.C.

1,8605 Grm. einer anderen Bereitung gaben

0,5575 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,26977 Grm. Oxydul = 14,5 p.C.

0,590 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,333 Grm. Strontian = 17,9 p.C.

---

u. Pharm. 126, 323) begründeten Methode. Es steht dieselbe der Reduction des Oxyds durch Wasserstoff hinsichtlich der Genauigkeit gleich, wie vergleichende Versuche gezeigt haben; sie ist aber in der Ausführung nicht bequemer als die Reduction und fordert höhere Temperatur als diese.

1,430 Grm. gaben

0,553 Grm. schwefelsaures Kali = 0,299 Grm. Kali = 20,9 p.C.

$$\left.\begin{matrix}CoO\\SrO\\KO\end{matrix}\right\} 3NO_3$$

	Ber.	Gef.
CoO	14,97	13,9—14,5
SrO	20,67	19,2—17,9
KO	18,81	22,3—20,9

Werden die durch Zersetzung der grünen Salze mit Wasser erhaltenen, vom gelben Producte abfiltrirten, rothen Flüssigkeiten eingedampft, so geben sie, wie oben schon angeführt, wieder dunkelgrüne Massen. In der auf diese Art aus dem Strontiansalze erhaltenen Substanz wurde der Kobaltoxydulgehalt bestimmt.

1,1154 Grm. gaben

0,356 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,17344 Grm. Oxydul = 15,54 p.C.

entsprechend dem Gehalte des ursprünglichen Productes.

Die durch Zersetzung der grünen Kobaltsalze gebildeten gelben Producte habe ich nicht von constanter Zusammensetzung erhalten können.

Das Product von der Zersetzung des Barytsalzes wurde nach dem Trocknen im Vacuo analysirt.

Eine Bereitung gab bei zwei Versuchen in 100 Theilen:

Kobaltoxydul	16,95—17,07	= 18,76—18,89 Oxyd
Baryt . . .	9,90— 9,86	
Kali . . .	24,75—25,11	

Eine andere Bereitung dagegen gab:

Kobaltoxydul	17,9
Baryt	4,8
Kali	27,3

Das Product ist demnach ein veränderliches Gemenge, dessen Hauptmasse wahrscheinlich aus einer der später zu beschreibenden Verbindungen besteht, in welchen man Kobaltoxyd annehmen kann. In siedendem Wasser lösen sich die gelben Producte mit röthlicher Farbe auf, beim Eindampfen *der Lösung* setzen sich daraus wieder gelbe und gelbbraune

ungleichförmig aussehende Krusten ab, die offenbar Gemenge sind.

In 100 Theilen eines solchen Productes fanden sich

Kobaltoxydul . . .	26,89
Baryt	1,32
Kali	24,09

Salpetrigsaures Diamin-Nickeloxydul.

Es ist mir nicht gelungen, eine dem im Eingange erwähnten salpetrigsauren Nickeloxydul-Kali entsprechende Ammoniakverbindung zu erhalten. Vermischt man neutrale Lösungen von essigsaurem Nickeloxydul und salpetrigsaurem Ammoniak,*) so erhält man eine grüne Flüssigkeit, die sich bald, besonders bei Einwirkung der gelindesten Wärme, unter Abscheidung eines grünen Niederschlages zersetzt. Versetzt man dieselbe aber sofort mit einer grossen Menge von absolutem Alkohol, so bleibt die Flüssigkeit klar und zersetzt sich nicht. Nach längerem Stehen in der Kälte setzt sie kleine kirschrothe, glänzende Krystalle ab. Dieselben Krystalle erhält man auch aus einer ammoniakalischen Lösung, bei reichlichem Zusatz von absolutem Alkohol, es schien sogar, als ob ein Ammoniaküberschuss, welcher das Nickeloxydul gelöst erhält, der Bildung der Krystalle günstig sei. Die Mutterlauge, aus welcher die Krystalle sich abgeschieden haben, entwickelt beim Abdampfen im Vacuo über Schwefelsäure Aldehydgeruch, ohne neue Krystalle zu liefern. Die Lösung trübt sich dann beim Erhitzen nicht mehr.

Die rothen Krystalle scheinen monoklinoëdrisch zu sein, sie lösen sich in kaltem Wasser mit grüner Farbe, sehr bald aber trübt sich die Lösung durch einen hellgrünen Absatz, dasselbe geschieht augenblicklich beim Erwärmen. Selbst an feuchter Luft zersetzt sich die Verbindung, besonders zerrieben, wobei die Krystalle ein rosenrothes Pulver geben, unter

*) Um eine concentrirte Lösung dieses Salzes zu erhalten, wurde das innere Rohr eines grösseren Liebig'schen Kühlers mit Stücken von kohlensaurem Ammoniak, die mit Wasser befeuchtet waren, gefüllt und die aus Stärke und Salpetersäure entwickelten gelben Dämpfe oben hineingeleitet, worauf eine concentrirte Lösung des Salzes unten abtropfte.

allmählicher Grünfärbung und Entwickelung von Ammoniak. In Alkohol sind sie vollkommen unlöslich. Um das Salz umzukrystallisiren, was aber nicht immer gut gelingt, löst man es in Ammoniakflüssigkeit auf und setzt Alkohol hinzu, dessen Menge man allmählich vermehrt. Bisweilen erfolgt dabei ein bläulicher krystallinischer Niederschlag, der sich aber bei längerem Stehen in die rothen Krystalle verwandelt. Auf 100° erhitzt, beginnt die Verbindung sich zu zersetzen, sie bläht sich unter Grünfärbung auf und entwickelt Ammoniak. Stärker erhitzt entzündet sich die Masse und verglimmt ruhig, unter Zurücklassung von Nickeloxydul.

Die Analyse der im Vacuo getrockneten Substanz gab folgende Resultate.

1) 1,788 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,614 Grm. Nickeloxydul = 34,34 p.C.
   0,69725 Grm. gaben 0,23875 Grm. Nickeloxydul = 34,24 p.C.
2) 1,235 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,607 Grm. Wasser = 0,0674 Grm. H = 5,45 p.C. = 30,85 p.C. Ammoniak.
   0,4615 Grm. gaben 0,2265 Grm. Wasser = 5,45 p.C. = 30,89 p.C. Ammoniak.
3) 1,345 Grm. mit Kalilauge gekocht und das Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, gaben 1,297 Grm. Chlorammonium = 0,4125 Grm. = 30,67 p.C. NH_3.
   1,031 Grm. gaben 1,003 Grm. Chlorammonium = 0,319 Grm. = 30,94 p.C. NH_3.
   1,753 Grm. gaben 1,698 Grm. Chlorammonium = 0,5399 Grm. = 30,8 p.C. NH_3.

Da die Bestimmung des Wasserstoffes durch Verbrennung, sowie die Behandlung mit Kali gleiche Mengen von Ammoniak gaben, die Verbindung also kein Ammoniumoxyd, sondern nur NH_3 enthält, war die Bestimmung der salpetrigen Säure nicht erforderlich.

Aus obigen Resultaten ergeben sich

		Ber.	Gef.
1 Aeq.	Nickeloxydul	34,24	34,29
2 „	Ammoniak	31,04	30,83
1 „	salpetrige Säure	34,70	—

Diese Zusammensetzung lässt sich ausdrücken durch die Formel

$$NiO\overset{\frown}{\smile}2NH_3 + NO_3$$

indem man eine gepaarte Base $NiO\overset{\frown}{\smile}2NH_3$ annimmt. Nennt man diese, entsprechend den für die gepaarten Kobaltbasen üblichen Bezeichnungen, *Diamin-Nickeloxydul*, so wird das Salz als salpetrigsaures Diamin-Nickeloxydul zu bezeichnen sein.

Fischer's gelbes Salz, das sogenannte salpetrigsaure Kobaltoxydkali.

Diese Verbindung ist mehrfach, insbesondere mit grosser Sorgfalt von A. Stromeyer (Ann. d. Chem. und Pharm. **96**, 218) untersucht worden, ohne dass es gelungen wäre ihre Natur aufzuklären. Meine vielfachen Versuche über das Verhalten von Kobaltlösungen gegen salpetrigsaures Kali liefern einige Beiträge zur nähern Kenntniss derselben und berichtigen in einigen Punkten die darüber herrschenden Ansichten. Namentlich habe ich gefunden, dass zwei verschiedene, wenn auch im Aeusseren ähnliche Verbindungen existiren, welche unter dem Namen des Fischer'schen Salzes zusammengefasst worden sind. Was aber die Zusammensetzung derselben anbelangt, so geben meine Versuche nur wenige Anhaltepunkte zur Beurtheilung der Constitution der räthselhaften Verbindungen.

Beim Vermischen von Kobaltsalzen mit überschüssigem salpetrigsauren Kali erhält man verschiedene Producte, je nachdem die Kobaltlösung *sauer* oder *neutral* ist.

a) Fischer's Salz aus neutraler Lösung.

Vermischt man neutrale Lösungen von Kobaltchlorür und salpetrigsaurem Kali, letzteres im Ueberschusse, so trübt sich die Flüssigkeit und setzt nach und nach ein gelbes krystallinisches Pulver ab. Aus grossen Mengen von Flüssigkeit erhält man dasselbe oft in gut ausgebildeten mikroskopischen Würfeln, von welchen sich vier bis sechs zu sternförmigen Figuren gruppiren. An der Oberfläche bilden sich gelbbraune krystallinische Krusten, oft mit einzelnen grossen aber undeutlich entwickelten Krystallen besetzt. *Eine Sauerstoffabsorption findet aber bei dieser Bildung der gelben Verbindung entschieden*

nicht statt, wie ich mich durch wiederholte und mehrfach abgeänderte Versuche im abgeschlossenen, lufterfüllten Raume überzeugt habe. Eben so wie an der Luft erfolgt die Bildung des gelben Salzes auch in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure. Die Flüssigkeit, aus welcher es sich absetzt, bleibt immer dunkel gefärbt, sie scheidet aber noch nach Wochen gelbes Pulver aus. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, dagegen löslich in siedendem mit rother Farbe. In der Lösung ist dann Oxydul enthalten. Beim Abdampfen giebt sie viel gelbes Pulver. In essigsaurem Kali löst sich das Salz, obwohl nicht reichlich, mit violetter Farbe. Auf die Lösliehkeit hat der Grad der Vertheilung den grössten Einfluss, das Salz von einzelnen Bereitungen löst sich weit leichter, als das von anderen. Eine Kobaltchlorürlösung, welche mit viel essigsaurem Kali versetzt ist, giebt beim Vermischen mit salpetrigsaurem Kali eine violette Flüssigkeit, die sich erst nach langem Stehen trübt und gelbes Salz absetzt.

Bei der Analyse wurde das Kobalt durch Glühen der Verbindung, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser und Abfiltriren nach längerer Digestion erhalten. Ohne die längere Zeit fortgesetzte Digestion mit der Salzlösung, wobei das Oxyd dichter wird, geht dasselbe leicht durch das Filter. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde es im Kohlensäurestrom geglüht und als Oxydul, oder nach Reduction mit Wasserstoff als Metall gewogen. Das Kali wurde nach Zusatz von Salpetersäure zur abfiltrirten Lösung als salpetersaures bestimmt.

Die Stickstoffbestimmungen wurden meist nach Maxwell Simpson's Methode d. Journ. 61, 243, ausgeführt, indem das gewöhnliche Verfahren durch Glühen mit Kupfer ungenügende Resultate gab. Ich kann dabei nur wiederholen, was Genth und Gibbs bei ihrer Untersuchung der ammoniakalischen Kobaltbasen (d. Journ. 72, 169) äussern: „Die Ermittelung des Stickstoffes war die schwierigste“ und ich muss hinzufügen, dass sich auch mit Simpson's Methode, wo es sich um die Bestimmung der salpetrigen Säure handelte, nicht immer die gewünschte Genauigkeit erreichen liess. Die Fehler in der *Stickstoff*bestimmung erscheinen um so auffallender, als sie

sich bei der Berechnung auf salpetrige Säure fast verdreifachen. Glücklicherweise sind aber diese Fehler auf die Ermittelung der Formeln der untersuchten Verbindungen ohne Einfluss und es lässt sich die salpetrige Säure stets aus dem Verluste bestimmen.

Das Wasser wurde durch Glühen der Verbindung mit feinzertheiltem metallischen Kupfer in einem getrockneten Kohlensäurestrom und Auffangen in einer Chlorcalciumröhre bestimmt.

1. Bereitung.

1,2075 Grm. gaben 0,279 Grm. CoO = 23,1 p.C.
0,714 Grm. KO,NO_5 = 0,33265 Grm. KO = 27,5 p.C.
1,56575 Grm. gaben 0,365 Grm. CoO = 23,3 p.C.
0,9265 Grm. KO,NO_5 = 0,432 Grm. KO = 27,6 p.C.
8,485 Grm. gaben 0,1995 Grm. CoO = 23,5 p.C.
0,506 Grm. KO,NO_5 = 0,23574 Grm. KO = 27,78 p.C.
0,4835 Grm. gaben mit Schwefelsäure behandelt 0,4795 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul-Kali = 0,246 Grm. CoO + KO = 50,9 p.C.
0,6895 Grm. gaben 0,013 Grm. HO = 1,88 p.C.
1,153 Grm. gaben 0,022 Grm. HO = 1,90 p.C.
0,5785 Grm. gaben 0,010 Grm. HO = 1,74 p.C.
1,401 Grm. gaben 0,027 Grm. HO = 1,90 p.C.
1,285 Grm. gaben 169 Cbc. N bei 10,5° und 752,79 Mm. Bar. corrigirt = 159,17 Cbc. N = 0,19968 Grm. N = 15,54 p.C. = 42,2 p.C. NO_3.
0,7475 Grm. gaben 101,5 Cbc. N bei 11,5° und 742,67 Mm. Bar. corrigirt = 93,9 Cbc. N = 0,1178 Grm. N = 15,7 p.C. = 42,6 p.C. NO_3.

2. Bereitung.

1,766 Grm. gaben 0,31325 Grm. Co = 0,3982 Grm. CoO = 22,54 p.C.
1,054 Grm. KO,NO_5 = 0,49105 Grm. KO = 27,8 p.C.
0,5935 Grm. im Vacuo getrocknete Substanz gaben 0,013 Grm. HO = 2,1 p.C.
0,8845 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,018 Grm. HO = 2,1 p.C.

1,606 Grm. im Vacuo getrocknete Substanz gaben 228,5 Cbc. N bei 7,25° und 731,79 Mm. Bar.; corrigirt = 212,11 Cbc. N = 0,2661 Grm. N = 16,56 p.C. = 44,9 p.C. NO_3.

1,11425 Grm. gaben 156 Cbc. N bei 7,25° und 739,34 Mm. Bar.; corrigirt = 146,32 Cbc. N = 0,18356 Grm. N = 16,47 p.C. = 44,7 p.C. NO_3.

3. Bereitung.

1,390 Grm. gaben 0,33475 Grm. CoO = 24,14 p.C.
0,783 Grm. KO,NO_5 = 0,36478 Grm. KO = 26,2 4p.C.

2,724 Grm. in Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid behandelt etc. gaben 3,809 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,734 Grm. KO = 26,94 p.C.

1,0675 Grm. mit Schwefelsäure behandelt gaben 1,0535 Grm. schwefelsaure Salze. Diese mit Chorbaryum gaben 1,530 Grm. $BaOSO_3$ = 0,5252 Grm. SO_3, bleibt 0,5283 Grm. KO + CoO = 49,5 p.C.

4. Bereitung.

1,650 Grm. gaben 0,370 Grm. CoO = 22,4 p.C.
1,001 Grm. KO,NO_5 = 0,46636 Grm. KO = 28,3 p.C.

0,937 Grm. gaben 0,210 Grm. CoO = 22,4 p.C.
0,582 Grm. KO,NO_5 = 0,27115 Grm. KO = 28,9 p.C.

0,887 Grm. gaben 0,194 Grm. CoO = 21,9 p.C.
0,540 Grm. KO,NO_5 = 0,25158 Grm. KO = 28,4 p.C.

Wie man sieht, stimmen die Resultate der Analysen des Salzes von verschiedenen Bereitungen nicht sehr genau überein, während die von derselben Bereitung sehr gut übereinstimmen. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, dass es unmöglich ist, das Salz durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Am nächsten entspricht der gefundenen Zusammensetzung die Formel:

$$\left.\begin{matrix}3\,CoO\\3\,KO\end{matrix}\right\}6\,NO_3 + HO \text{ oder } 3\,CoO,3\,NO_3 + 3\,KO,3\,NO_3 + HO$$

		Ber.	Gef.
3 CoO	112,5	22,9	22,9
3 KO	141,3	28,9	27,7
6 NO_3	228,0	46,4	43,6
HO	9,0	1,8	1,8

Kobaltoxyd Co_2O_3 in der Verbindung anzunehmen, scheint mir nach der Bildungsweise derselben, wobei entschieden kein Sauerstoff absorbirt wird, unzulässig, man müsste denn neben Kobaltoxyd ein niedrigeres Oxyd des Stickstoffs als die salpetrige Säure in der Verbindung annehmen wollen, das man sich mit Co_2O_3 gepaart denken könnte, etwa in folgender Weise: $Co_2O_3 \overset{\frown}{N}O_2, NO_3 + 2KO, 2NO_3$.

b) Fischer's Salz aus saurer Lösung.

Die Erscheinungen beim Zusammenbringen einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Kobaltchlorür mit salpetrigsaurem Kali sind denen ähnlich, welche bei einer neutralen Kobaltlösung unter gleichen Umständen eintreten, nur erfolgt der Absatz des sich bildenden gelben Productes viel schneller und dasselbe nimmt deshalb in der Regel eine hellere gelbe Farbe an. Ist der Zusatz von Essigsäure nicht sehr bedeutend gewesen, so zeigt sich die interessante Erscheinung, dass das anfangs stark sauer reagirende Gemisch nach einiger Zeit in dem Maasse als der Absatz des gelben Salzes erfolgt, neutral wird, ja sogar endlich eine schwach alkalische Reaction zeigt; dabei bleibt die Flüssigkeit braungelb gefärbt und setzt allmählich immer mehr des gelben Niederschlages ab, der natürlich nunmehr von gleicher Beschaffenheit als der aus neutraler Lösung sich bildende ist. Es scheint, dass das, was man bisher als Fischer'sches Salz bezeichnet hat, in vielen Fällen ein Gemenge der zwei Verbindungen gewesen ist, von denen die eine sich aus neutraler, die andere aus saurer Lösung bildet. Setzt man aber dem Gemische der Kobaltlösung mit dem salpetrigsauren Kali gleich Anfangs einen so grossen Ueberschuss von Essigsäure zu, dass sich salpetrige Säure entwickelt, oder filtrirt man die neutrale Lösung, aus welcher sich schon etwas von der unter a) beschriebenen Verbindung abgesetzt hat, sofort in Essigsäure, so erhält man sogleich ein Product, welches von dem aus neutraler Lösung sich bildenden wesentlich verschieden ist. Die Flüssigkeit wird bei genügendem Ueberschusse von salpetrigsaurem Kali völlig farblos und zeigt sich kobaltfrei. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht das Salz aus farrnkrautähnlichen, zu vier und sechs-

strahligen Sternen gruppirten Blättchen, die sich bisweilen deutlich neben den Würfelchen des Salzes aus neutraler Lösung erkennen lassen. In essigsaurem Kali löst sich die Verbindung nicht auf. Gegen Wasser verhält sie sich wie die vorhergehende Verbindung, die siedend bereitete Lösung giebt beim Eindampfen dem Anscheine nach das ursprüngliche Product wieder. Beim Erhitzen bis zur Zersetzung verhält es sich etwas anders als das Salz aus neutraler Lösung, indem es dabei weniger oder gar nicht in die scheinbar kochende Bewegung kommt, welche letzteres bei der Zersetzung in der Hitze zeigt. Es entwickelt dabei salpetrige Säure.

1. Bereitung.

1,882 Grm. gaben 0,312 Grm. CoO = 16,6 p.C. = 18,3 p.C. Co_2O_3.

1,234 Grm. KO,NO_5 = 0,5749 Grm. KO = 30,5 p.C.

1,214 Grm. gaben 0,204 Grm. CoO = 16,8 p.C. = 18,6 p.C. Co_2O_3.

0,799 Grm. KO,NO_5 = 0,3722 Grm. KO = 30,7 p.C.

0,8105 Grm. mit Kupfer geglüht gaben 127 Cbc. Stickstoff bei 14° und 737,66 Bar.; corrigirt = 115,3 Cbc. = 0,1446 Grm. = 17,84 p.C. Stickstoff = 48,4 p.C. NO_3.

2. Bereitung. Sehr schön krystallinisch.

1,3025 Grm. gaben 0,2090 Grm. CoO = 16,04 p.C. = 17,7 p.C. Co_2O_3.

0,8375 Grm. KO,NO_5 = 0,39018 Grm. KO = 29,9 p.C.

3. Bereitung. Durch Einfiltriren des neutralen Gemisches von Kobaltchlorür mit salpetrigsaurem Kali in Essigsäure erhalten.

0,8935 Grm. gaben 0,148 Grm. CoO = 16,6 p.C. = 18,3 p.C. Co_2O_3.

0,558 Grm. KO,NO_5 = 0,260 Grm. KO = 29,1 p.C.

1,0495 Grm. nach Simpson (ohne saures schwefelsaures Kali) gaben 152 Cbc. N bei 7,75° und 747,58 Mm. Bar.; corrigirt = 143,86 Cbc. = 0,18048 Grm. N = 17,2 p.C. = 46,69 p.C. NO_3.

0,877 Grm. (mit saurem schwefelsauren Kali) gaben 126 Cbc. N bei 7° und 752,86 Mm. Bar.; corrigirt = 120,48 Cbc. = 0,15117 Grm. N = 17,23 p.C. = 46,76 p.C. NO_3.

4. Bereitung. Aus verdünnter mit viel Essigsäure und überschüssigem salpetrigsauren Kali versetzter Lösung gefällt. Der unter starkem Aufbrausen von salpetriger Säure entstandene schön gelbe Niederschlag wurde erst mit essigsaurem Kali, dann mit Alkohol gewaschen. Schön krystallinisch.

3,064 Grm. gaben 0,490 Grm. CoO = 16,0 p.C. = 17,7 p.C. Co_2O_3.

1,862 Grm. KO,NO_5 = 0,8675 Grm. KO = 28,3 p.C.

0,8763 Grm. gaben 0,050 Grm. HO = 5,7 p.C.

1,187 Grm. gaben 0,069 Grm. HO = 5,8 p.C.

1,111 Grm. (mit saurem schwefelsauren Kali) gaben 160 Cbc. N bei 10° und 755,7 Mm. Bar.; corrigirt = 151,57 Cbc. = 0,19015 Grm. N = 17,11 p.C. = 46,44 p.C. NO_3.

5. Bereitung. Im Vacuo getrocknet, da dieses sehr fein zertheilte Präparat sich bei 100° zu zersetzen begann.

1,697 Grm. gaben 0,292 Grm. CoO = 17,2 p.C. = 19,0 p.C. Co_2O_3.

1,0305 Grm. KO,NO_5 = 0,48011 Grm. KO = 28,3 p.C.

0,415 Grm. gaben 0,0243 Grm. HO = 5,8 p.C.

6. Bereitung. Durch Einfiltriren neutraler Flüssigkeit in viel Essigsäure erhalten. Im Vacuo getrocknet.

2,453 Grm. gaben 0,327 Grm. Co = 16,93 p.C. CoO = 18,7 p.C. Co_2O_3.

1,485 Grm. KO,NO_5 = 0,6918 Grm. KO = 28,2 p.C.

0,9145 Grm. gaben 0,052 Grm. HO = 5,7 p.C.

Die gefundenen Zahlen weichen nicht unbedeutend von denen ab, welche Stromeyer erhielt. Es lassen sich daraus mehrere Formeln ableiten. Während das Verhältniss der Aequivalente von Co, K u. N in dem aus neutraler Lösung erhaltenen Salze ist $Co_3K_3N_6$, so stellt es sich bei dem aus saurer Lösung wie $Co_2K_3N_6$. Man kann also, indem man Kobaltoxydul in der Verbindung annimmt, folgende Formel für dasselbe aufstellen

	Ber.	Gef. Mittel
2 CoO	15,9	16,53
3 KO	29,9	29,3
6 NO_3	48,3	47,0
3 HO	5,7	5,7

Will man aber, wie das gewöhnlich geschieht, in dem Salze das Oxyd Co_2O_3 annehmen, so würde sich folgende Formel aufstellen lassen, welche nur durch ein Plus von 1 Aeq. NO_5 sich von der Stromeyer'schen unterscheidet.

			Ber.	Gef.
Co_2O_3	=	83,0	17,3	18,3
3 KO	=	141,3	29,6	29,3
6 NO_3	=	228,0	47,5	47,01
3 HO	=	27,0	5,6	5,7

Man kan sich diese Elemente natürlich auf sehr verschiedene Weise gruppirt denken, u. a. auch in folgender Weise:

$$Co_2O_3\,2NO_2 + NO_5 + 3\,KO,3NO_3 + 3HO.$$

Eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch findet bei keiner von beiden Formeln statt; was nicht befremden kann, da es nicht möglich ist, die Verbindung durch Umkrystallisiren zu reinigen.*) Wenn man die Verbindung als salpetrigsaures Salz betrachten will, so hat die zweite Formel, in welcher der Sauerstoff der Säure zu dem des Oxydes sich wie 3 : 1 verhält, die grössere Wahrscheinlichkeit für sich, während anderseits es doch kaum glaublich ist, dass in den beiden einander so ähnlichen Salzen, von denen das eine aus neutraler, das andere aus saurer Lösung sich bildet, verschiedene Oxydationsstufen des Kobalts enthalten sein sollten, wenn auch zugegeben werden muss, dass die Umstände, unter welchen das Salz in saurer Flüssigkeit sich bildet, die Annahme von Oxyd wohl rechtfertigen.

Indessen ist jedenfalls in den beiden Salzen und insbesondere in dem zuletzt beschriebenen das Kobalt weder als Oxydul noch als Oxyd vorhanden, wie sich aus dem Folgenden zu ergeben scheint.

Man erhält eine *dem Fischer'schen Salze entsprechende Ammoniumoxydverbindung*, wenn man salpetrigsaures Ammoniak im Ueberschusse zu einer durch Essigsäure angesäuerten Lö-

*) Wahrscheinlich bestehen auch die aus der Zersetzung der oben beschriebenen salpetrigsauren Kobaltoxydul-Kalk-Baryt- und Strontiansalze hervorgehenden gelben Producte im Wesentlichen aus der *hier in* Rede stehenden Verbindung.

sung von Kobaltchlorür bringt. Es findet dabei ein starkes Aufbrausen statt. Das entwickelte farblose Gas wird nicht gelb an der Luft und löscht einen glimmenden Span aus, scheint also Stikstoff zu sein. Bei Zusatz von sehr viel starker Essigsäure entstehen Dämpfe von salpetriger Säure. Die Ammoniumoxydverbindung besteht aus mikroskopischen Würfelchen, die sich mit einer Lösung von essigsaurem Kali und nachher mit Alkohol auswaschen lassen.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

1. Bereitung.

0,814 Grm. gaben 0,1525 Grm. CoO = 18,7 p.C. = 20,7 p.C. Co_2O_3.

2. Bereitung*).

1,272 Grm. gaben 0,234 Grm. CoO = 18,4 p.C. = 20,4 p.C. Co_2O_3.

0,662 Grm. gaben 0,124 Grm. CoO = 18,7 p.C. = 20,7 p.C. Co_2O_3.

3. Bereitung. Aus sehr saurer Lösung, im Vacuo getrocknet.

0,6885 Grm. gaben 0,102 Grm. Co = 0,1296 Grm. CoO = 18,8 p.C. = 20,8 p.C. Co_2O_3.

0,343 Grm. gaben 0,0505 Grm. Co = 0,06419 Grm. CoO = 18,7 p.C. = 20,7 p.C. Co_2O_3.

0,8535 Grm. gaben 0,3215 Grm. NH_4Cl = 0,15635 Grm. NH_4O = 18,3 p.C.

0,552 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,1735 Grm. HO. Hiervon ab: 0,1400 Grm. HO aus 0,101126 Grm. NH_4O (nach 18,3 p.C.) bleibt 0,03348 Grm. HO = 6,06 p.C.

Hieraus ergeben sich entsprechend der Kaliverbindung die Formeln

	Ber.	Gef.
2 CoO	18,4	18,7
3 NH_4O	19,1	18,3
6 NO_3		
3 HO	6,6	6,06

*) Aus sehr schwach angesäuerter Lösung.

oder

	Ber.	Gef.
Co_2O_3	19,95	20,7
$3NH_4O$	18,75	18,3
$6NO_3$	54,8	54,9 (aus dem Verluste)
$3HO$	6,49	6,06

was man unter andern auch schreiben könnte:

$$Co_2O_3 \overset{\frown}{2}NO_2 + NO_5 + 3NH_4O, 3NO_3.$$

In kaltem Wasser ist diese Ammoniakverbindung, wenn auch nicht reichlich, mit gelber Farbe löslich. Diese Lösung giebt weder mit vorsichtig zugesetztem kohlensauren Ammoniak noch mit Kali einen Niederschlag, woraus sich wohl sicher schliessen lässt, dass die Verbindung kein Salz des Kobaltoxyduls oder des Kobaltoxyds im gewöhnlichen Sinne ist. Erst nach langem Stehen wird die mit Kali versetzte Lösung dunkler und setzt später einen grünlichen, bräunlich werdenden Niederschlag ab. Salpetrigsaures Silberoxyd zur Lösung gebracht giebt nach einiger Zeit, während die gelbe Flüssigkeit sich entfärbt, Flitterchen und später deutliche Krystalle des so charakteristischen salpetrigsauren Silberoxydes. Wird die gelbe Lösung zum Kochen erhitzt, so nimmt sie, ohne salpetrige Säure oder ein Gas zu entwickeln, eine hellröthliche Farbe an und ist in ein Kobaltoxydulsalz verwandelt, sie giebt dann mit wenig kohlensaurem Ammoniak einen rosenrothen, mit Kali einen grünen Niederschlag. Auch auf das feste Salz wirkt Kalilauge nur sehr langsam ein und färbt dasselbe an der Oberfläche bräunlich. Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren treiben aus der Lösung der gelben Verbindung keine salpetrige Säure aus, wohl aber thut diess concentrirte Schwefelsäure.

Salpetrigsaures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Kali.

Wird eine Lösung von Kobaltchlorür mit viel Salmiak und dann mit einem Ueberschusse von salpetrigsaurem Kali versetzt, so scheidet sich zuerst, besonders in gelinder Wärme, in reichlicher Menge eine gelbe Verbindung, oft in glimmerartig glänzenden Schüppchen von mehr oder weniger rein gelber *oder grünlich*gelber Farbe ab, während die Flüssigkeit stark

sauer wird und salpetrige Säure entwickelt. Die gelbe Verbindung ist in siedendem Wasser mit röthlicher Farbe löslich, in kaltem aber unlöslich. Später setzt die Flüssigkeit braungelbe Krystalle ab, die sich in Wasser lösen, so dass die gelbe Verbindung durch Waschen mit Wasser gereinigt werden kann. Diese Schuppen haben keine constante Zusammensetzung, sie enthalten kleine aber wechselnde Mengen von Ammoniak, ausserdem die Bestandtheile des Fischerschen Salzes. Da die Analysen von verschiedenen Bereitungen nicht übereinstimmten, will ich nur bemerken, dass sie in 100 Theilen 17,3—18,1 p.C. Kobaltoxydul, 23,80—24 p.C. Kali, 1,8—3,01 p.C. Ammoniak, 5,5—7,3 p.C. Wasser und 44,4—44,8 p.C. salpetrige Säure lieferten, was bei Berücksichtigung der Bedingungen ihrer Entstehung wohl zu der Annahme berechtigt, dass sie wesentlich aus dem Fischer'schen Salze, gemengt mit einer Ammoniakverbindung, bestehen.

Eine Reinigung durch Umkrystallisiren gelingt nicht.

Die braunen Krystalle, welche sich später aus der Flüssigkeit absetzen, lassen sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Sie bilden glasglänzende, braungelbe Prismen, die sich in Wasser mit dunkelgelber Farbe lösen. Die Lösung giebt weder mit Kali noch mit kohlensaurem Ammoniak Niederschläge. Sehr eigenthümlich ist das Verhalten dieser Krystalle beim Erhitzen, indem sie dabei in der Regel, z. B. in einer offenen Platinschale, Ammoniak, beim Erhitzen in einer engen Glasröhre aber salpetrige Säure entwickeln.

1,3052 Grm. durch Glühen zersetzt, hinterliessen Kobaltoxydoxydul mit salpetrigsaurem Kali gemengt, das durch Wasser ausgezogen wurde, das abfiltrirte Oxyd ging verloren, die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert gab 0,4015 Grm. KO,NO_5 = 1,8705 Grm. KO = 14,3 p.C.

0,617 Grm. CoO,SO_3 = 0,29856 Grm. CoO = 24,8 p.C. = 27,4 p.C. Co_2O_3.

1,2025 Grm. gaben 0,327 Grm. KO,SO_3 = 0,17684 Grm. KO = 14,7 p.C.

1,469 Grm. gaben 2,117 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 0,1611 Grm. NH_3 = 10,96 p.C.

1,5925 Grm. gaben 0,802 Grm. CoO,SO_3 = 0,388087 Grm. CoO = 24,4 p.C. = 27,0 p.C. Co_2O_3.

0,4395 Grm. KO,SO_3 = 0,23768 Grm. KO = 14,9 p.C.

1,386 Grm. gaben 0,473 Grm. NH_4Cl = 0,1504 Grm. NH_3 = 10,8 p.C.

1,4422 Grm. im Vacuo getrocknet (wobei 3,705 Grm. in 5 Tagen nur 0,0025 Grm. verloren) gaben beim Glühen (unter Ammoniakentwickelung)

0,344 Grm. CoO = 23,8 p.C. = 26,3 p.C. Co_2O_3.

0,4345 Grm. KO,NO_5 = 0,2024 KO = 14,0 p.C.

1,841 Grm. gaben 0,442 Grm. CoO = 24,0 p.C. = 26,5 p.C. Co_2O_3.

0,554 Grm. KO,NO_5 = 0,2581 Grm. KO = 14,0 p.C.

2,177 Grm. gaben mit Kali ausgetrieben etc. 0,758 Grm. NH_4Cl = 0,241 Grm. NH_3 = 11,1 p.C.

0,666 Grm. mit Kupferoxyd und Kupfer geglüht gaben 0,128 Grm. HO, davon ab 0,117 Grm. für Ammoniak, bleiben nur 0,011 Grm. HO, also eine unwesentliche Menge.

161 Cbc. N bei 22° und 757,96 Mm. Bar.; corrigirt = 144,6 Cbc. = 0,18141 Grm. Davon ab der Stickstoff aus 0,073 Grm. Ammoniak = 0,0607, bleiben 0,1207 Grm. N, entsprechend 0,3276 Grm. NO_3 = 49,2 p.C.

0,624 Grm. mit Kupferoxyd und Kupfer geglüht gaben 0,121 Grm. Wasser, davon ab 0,110 Grm. aus dem Ammoniak, bleiben 0,011 Grm. Wasser, also unwesentliche Menge.

0,148 Cbc. N bei 22° und 757 Mm. Bar.; corrigirt = 132,85 Cbc. = 0,1666 Grm. N, davon ab 0,0558 Grm. für Ammoniak (11,1 p.C.) = 0,1108 Grm. N, entsprechend 0,3007 Grm. NO_3 = 48,2 p.C.

Wie ich im Folgenden zeigen werde, lässt sich das Kali in dieser Verbindung durch andere Basen ersetzen, nicht aber das Ammoniak, da es als NH_3, nicht als Ammoniumoxyd in der Verbindung enthalten ist. Demzufolge lässt sich die Verbindung als ein Doppelsalz aus salpetrigsaurem Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Kali betrachten nach der Formel:

$$Co_2O_3\underset{\smile}{2}NH_3,3NO_3 + KO,NO_3$$

			Ber.	Gef.
Co_2O_3	=	83,0	26,3	26,80
$2NH_3$	=	34,0	10,8	10,96
KO	=	47,1	14,9	14,40
$4NO_3$	=	152,0	48,1	48,70
		316,1		

Salpetrigsaures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Silberoxyd.

Die Lösung des vorhergehenden Salzes giebt mit salpetersaurem Silberoxyd eine gelbe oder orange Fällung, die sich in heissem Wasser löst und daraus in Formen krystallisirt, die oft mit Nägeln, Meisseln u. s. w. Aehnlichkeit haben, oft aber auch in schönen Kreuzen, meist aber in Blättchen von orangegelber Farbe. Später erscheinen weisse Nadeln von salpetrigsaurem Silberoxyd.

1,347 Grm. bei 100° getrocknet und vorsichtig geglüht, indem die Zersetzung mit einiger Heftigkeit erfolgt, gaben gelbe Dämpfe und eine silberweisse Masse, die aber beim weiteren Erhitzen schwärzlich wurde. Diese wurde mit Wasser ausgezogen; der Auszug mit Salzsäure zur Trockne verdampft, gab einen ganz geringen offenbar unwesentlichen Rückstand von Chlorkalium.

Die mit Wasser ausgezogene Masse, Silber und Kobaltoxydoxydul, in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure gefällt, gab

0,4875 Grm. AgCl = 0,394 Grm. AgO = 29,24 p.C.

2,5795 Grm. in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Salzsäure gefällt, gaben

0,943 Grm. AgCl = 0,793 Grm. AgO = 29,6 p.C.

1,045 Grm. CoO,SO_3 = 0,5595 Grm. Co_2O_3 = 21,7 p.C.

Die Formel

$$Co_2O_3\overset{\frown}{2}NH_3,3NO_3 + AgO,NO_3$$

fordert

			Ber.	Gef.
Co_2O_3	=	83,0	21,5	21,7
$2NH_3$	=	34,0		
AgO	=	115,97	30,1	29,4
$4NO_3$	=	152		
		384,97		

Salpetrigsaures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Ammoniumoxyd.

Wird eine neutrale Lösung von Kobaltchlorür mit ebenfalls neutralem salpetrigsauren Ammoniak versetzt, so tritt keine Trübung ein und erst beim freiwilligen Verdunsten der Mischung an der Luft krystallisirt eine Verbindung, welche den beiden vorherbeschriebenen entsprechend ist, aber im zweiten Gliede Ammoniumoxyd enthält. Ist die Lösung etwas sauer, so trübt sie sich zuerst und setzt mehr oder weniger von der ammoniakhaltigen, dem Fischer'schen Salze entsprechenden Verbindung ab, später erscheinen braune Krystalle, welche denen des Kalisalzes im Aeusseren vollkommen ähnlich sind.

Die Lösung giebt mit Kali in der Kälte Ammoniak, aber keine Fällung, beim Erhitzen tritt braune Fällung ein. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie denselben gelben Niederschlag, wie das Kalisalz.

0,8805 Grm. gaben 0,219 Grm. CoO = 0,242 Grm. Co_2O_3 = 27,5 p.C. Die Zahl musste etwas zu klein ausfallen, da bei der Zersetzung ein geringes Sprühen nicht vermieden werden konnte.

0,900 Grm. gaben 0,477 Grm. NH_4Cl = 0,152 Grm. NH_3 = 16,9 p.C.

Die Formel

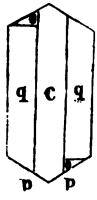
$$Co_2O_3\,2\,NH_3, 3\,NO_3 + NH_4O, NO_3$$

fordert

28,1 p.C. Co_2O_3 und 16,9 p.C. NH_3, gefunden wurden 27,5 p.C. Co_2O_3 und 16,9 p.C. NH_3.

Ueber die Krystallformen dieses Salzes und der entsprechenden oben beschriebenen Kaliverbindung theilte mir Herr Prof. Werther Folgendes mit.

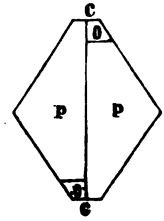
„Die Krystalle des Kali- und Ammoniaksalzes gehören dem zweigliedrigen (rhombischen) System an und sind Combinationen eines verticalen Prismas *p* $\underline{p}$ mit einem horizontalen *q q*, der geraden Endfläche *c* und dem Rhombenoctaëder *o*, welches jedoch nur hälftflächig vorhanden ist. Am Kalisalz sind die Flächen *o* ungemein klein (Projection auf *a*) am *Ammoniak*salz viel grösser.



Kalisalz
Projection auf c.

Es waren für die Flächen

$c = \infty a : \infty b : c$
$o = a : b : c$
$p = a : b : \infty c$
$q = \infty a : b : c$



Kalisalz
Projection auf a.

am Kalisalz die Winkel

	Gemessen	Ber.
$p : p$	$= 118^0\ 48'$	
$q : q$	$= 82^0\ 54'$	
$q : c$	$= 131^0\ 22'$	$131^0\ 27'$
$p : o$	$= 155^0\ 54'$	$155^0\ 48'$

Axenverhältniss

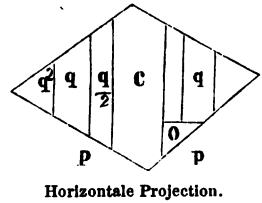
$a : b : c = 0{,}5914 : 1 : 1{,}132.$

Die Krystalle des Ammoniaksalzes sind denen des Kalisalzes im Habitus sehr ähnlich, sind aber an Flächen reicher. Es sind Combinationen von p, o, q, q^2, $\frac{q}{2}$.

$p = a : b : \infty c$
$o = a : b : c$
$q = \infty a : b : c$
$q^2 = \infty a : b : 2c$
$\frac{q}{2} = \infty a : b : \frac{1}{2}c$

Axenverhältniss

$a : b : c = 0{,}5938 : 1 : 1{,}137.$



Horizontale Projection.

Die Flächen sind grösstentheils gut spiegelnd, aber sehr klein und theilweise mangelhaft ausgebildet, daher die Messungen nur approximativ. Auch bei ihnen ist, wie beim Kalisalz das Octaëder nur halbflächig vorhanden. Die besternten sind der Rechnung zu Grunde gelegt."

		Ber.
* $p : p$ an a	$= 118^0\ 35'$	
* $q : q$ an c	$= 82^0\ 40'$	
$p : o$	$= 155^0\ 38'$	$155^0\ 48'$
$c : o$	$= 114^0\ 15'$	$114^0\ 12'$
$q : c$	$= 131^0\ 24'$	$131^0\ 20'$
$\frac{q}{2} : c$	$= 150^0\ 26'$	$150^0\ 23'$
$q^2 : \frac{q}{2}$	$= 143^0\ 17'$	$143^0\ 21'$
$q^2 : q^2$ an b	$= 132^0\ 31'$	$132^0\ 32'$

Salpetrigsaures Triamin-Kobaltoxyd.

Versetzt man eine Lösung von Kobaltchlorür mit Ueberschuss einer Mischung von salpetrigsaurem Kali und Aetzammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit an der Luft stehend von der Oberfläche aus dunkel und setzt allmählich hell bräunlichgelbe blätterige Krystalle ab, die durch Waschen mit kaltem Wasser, worin sie schwer löslich sind, von der anhängenden dicklichen Mutterlauge leicht getrennt werden können. In siedendem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht und scheiden sich daraus beim Erkalten in Gestalt glänzender tiefgelber flacher Nadeln oder Blättchen wieder aus. Bei längerem Erhitzen aber zersetzt sich die Lösung unter Ausscheidung von braunem Kobaltoxyd. Kohlensaures Ammoniak und Aetzkali sind ohne sichtbare Wirkung auf die Lösung. Auch auf die feste Substanz wirkt Kali in der Kälte nicht ein. In der Siedhitze zersetzt Kali die Verbindung unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von braunem Oxyd.

1,0905 Grm. gaben beim Glühen in Kohlensäure 0,331 Grm. CoO = 33,5 p.C. Co_2O_3.

0,727 Grm. gaben 0,221 Grm. CoO = 33,6 p.C. Co_2O_3.

0,6445 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,207 Grm. HO = 20,2 p.C. NH_3.

0,6535 Grm. gaben 0,2105 Grm. HO = 20,3 p.C. NH_3.

1,0565 Grm. gaben 0,678 Grm. NH_4Cl = 0,2156 Grm. NH_3 = 20,4 p.C.

0,661 Grm. gaben 0,4222 Grm. NH_4Cl = 0,13426 Grm. NH_3 = 20,3 p.C.

0,5975 Grm. gaben nach Simpson's Methode 165 Cbc. N bei 12° und 760,78 Mm. Bar. = 156,04 Cbc. bei 0° und 760 Mm. Bar. = 0,19576 Grm. N = 32,7 p.C. N.

0,5827 Grm. gaben 161 Cbc. N bei 11° und 764,73 Mm. Bar. = 154,21 Cbc. corrigirt = 0,193465 Grm. N = 33,2 p.C. N.

Mittel = 32,9 p.C. N.

Die Verbindung enthält, wie man sieht, kein Wasser und die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel

$$Co_2O_3\overset{\frown}{3}NH_3 + 3NO_3$$

	Ber.		Gef.	
Co_2O_3	33,73		33,55	
$3NH_3$	20,48	*)	20,34	**)
$3NO_3$	45,78			

Hiernach erscheint die Verbindung als das salpetrigsaure Salz der gepaarten Base $Co_2O_3\overset{\frown}{\underset{\smile}{3}}NH_3$, von welcher Künzel (Dies. Journ. 72, 209) bereits das schwefligsaure Salz unter dem Namen schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd beschrieben hat.

Ich stelle zum Schlusse die berechneten Formeln der untersuchten Verbindungen übersichtlich zusammen:

$$\left.\begin{matrix}NiO\\CaO\\KO\end{matrix}\right\}3NO_3 \qquad \left.\begin{matrix}NiO\\BaO\\KO\end{matrix}\right\}3NO_3 \qquad \left.\begin{matrix}NiO\\SrO\\KO\end{matrix}\right\}3NO_3$$

$$\left.\begin{matrix}CoO\\CaO\\KO\end{matrix}\right\}3NO_3 \qquad \left.\begin{matrix}CoO\\BaO\\KO\end{matrix}\right\}3NO_3 \qquad \left.\begin{matrix}CoO\\SrO\\KO\end{matrix}\right\}3NO_3$$

$$NiO\overset{\frown}{\underset{\smile}{2}}NH_3 + NO_3$$

$$\left.\begin{matrix}3CoO\\3KO\end{matrix}\right\}6NO_3 + HO \text{ oder } 3CoO,3NO_3 + 3KO,3NO_3 + HO$$

$$\left.\begin{matrix}2CoO\\3KO\end{matrix}\right\}6NO_3 + 3HO \text{ oder } Co_2O_3,3NO_3 + 3KO,3NO_3 + 3HO$$

$$\left.\begin{matrix}2CoO\\3NH_4O\end{matrix}\right\}6NO_3 + 3HO \text{ oder } Co_2O_3,3NO_3 + 3NH_4O,3NO_3 + 3HO$$

$$Co_2O_3\overset{\frown}{\underset{\smile}{2}}NH_3,3NO_3 + KO,NO_3$$

$$Co_2O_3\overset{\frown}{\underset{\smile}{2}}NH_3,3NO_3 + AgO,NO_3$$

$$Co_2O_3\overset{\frown}{\underset{\smile}{2}}NH_3,3NO_3 + NH_4O,NO_3$$

$$Co_2O_3\overset{\frown}{\underset{\smile}{3}}NH_3 + 3NO_3$$

Bei vorliegender Arbeit bin ich auf das Beste von Herrn Stud. chem. Grass aus Leipzig unterstützt worden, welcher insbesondere einen grossen Theil der Analysen mit vorzüglicher Sorgfalt ausgeführt hat.

*) Berechneter Stickstoffgehalt 33,8.

**) Gefundener Stickstoffgehalt 32,9.

LII.

Die colorimetrische Bestimmung von Kobalt und Nickel.

Von

Dr. Cl. Winkler.

Wie die Volumetrie sich im Laufe weniger Jahre zu einem ausgedehnten, unentbehrlichen Zweige der chemischen Analyse entfaltet hat, und durch die Zeit- und Arbeitsersparniss, welche sie gewährt, indirect ein Hebel für die ganze Wissenschaft geworden ist, so verspricht auch die Complementär-Colorimetrie dereinst ein bedeutungsvolles Hülfsmittel des Analytikers zu werden.

Zu diesem Schlusse müsste, meiner Meinung nach, Jeder kommen, der sich eingehender mit chromometrischen Arbeiten beschäftigt hat; wie wenig das aber bisher geschehen, beweist ein Blick in die chemischen Lehrbücher und Journale. Es ist dies um so mehr zu verwundern, als der eigentliche Entdecker der Complementär-Colorimetrie, Herr Prof. Alexander Müller in Stockholm seit Jahren rastlos auf diesem Felde thätig gewesen ist und durch Construction eines passenden Instrumentes, wie durch die von ihm gegebene Anleitung zur Handhabung desselben, die ersten Schwierigkeiten, welche sich dem neuen Verfahren entgegenstellten, bereits beseitigt und überwunden hat.

Die Arbeiten des genannten Chemikers erstrecken sich, soweit sie die Anwendung der Colorimetrie in der Analyse betreffen, auf die quantitative Bestimmung des Kupfers, des Eisens und des Chroms; der Gedanke, auch Kobalt und Nickel colorimetrisch zu bestimmen, wurde von ihm bereits vor zwölf Jahren ausgesprochen*) bis jetzt aber noch keiner thatsächlichen Prüfung unterworfen.

Die Versuche, welche ich nach dieser Richtung hin ausführte, haben so erfreuliche Resultate ergeben, dass ich nicht anstehe, dieselben öffentlich mitzutheilen. Die quantitative Bestimmung des Kobalts und Nickels, die Trennung derselben

*) A. Müller, das Complementär-Colorimeter etc. Chemnitz, *G. Ernesti* 1854, S. 30.

von einander ist ja ohnedies nicht allein mühsam und zeitraubend, sie kann auch unter Umständen mit ganz erheblichen Fehlern behaftet sein und so lässt sich den nicht leugnen, dass die kurze, einfache Weise der colorimetrischen Bestimmung in ihrer Anwendung auf die genannten Zwillingsmetalle ein willkommener, vielleicht auch technisch schätzbarer Fortschritt wäre.

Das Instrument, dessen ich mich bei meinen Arbeiten bediente, besass die Construction, wie Müller sie in der oben angeführten Brochüre, sowie auch in dies. Journ. **66**, 193 ausführlich beschrieben hat und war von F. Hugershoff in Leipzig mit bekannter Accuratesse angefertigt. Es genügt daher, einfach anzugeben, dass bei sorgfältigem Calibriren des Objectcylinders die Höhe eines C.C. darin enthaltener Flüssigkeit = 2,16 Mm. und die durch den Meniscus hervorgebrachte Depression = 0,3 Mm. gefunden wurde, Zahlenwerthe, welche speciell für dieses Instrument ein für allemal dieselben bleiben, bei jedem anderen aber bekanntlich besonders ermittelt werden müssen.

Die Auffindung von Glassplatten, deren Farbe derjenigen der zu untersuchenden Flüssigkeit genau complementär ist, hat bekanntlich viele Schwierigkeiten. Unter den mir zu Gebote stehenden grünen und rothen Gläsern fand ich kein einziges, welches der gestellten Anforderung entsprochen hätte; jederzeit blieb bei der Einstellung auf den Neutralisationspunkt ein stärkerer oder schwächerer Rest von Blau oder Gelb, welcher eine genaue Beobachtung unmöglich machte. Auch durch Abschattiren der Complementärplatten mittelst anderer, schwach gefärbter Gläser, war ich nicht im Stande, die gewünschte Nüance in voller Reinheit hervorzubringen. Ich sah mich daher genöthigt, vorläufig auf die Bestimmung des Kobalts und Nickels durch constant gefärbte Platten zu verzichten und versuchte statt derselben die Einschaltung rother, beziehungsweise grüner Flüssigkeiten. Als solche dienten Auflösungen von reinem Kobalt, oder reinem Nickel von genau bekanntem Gehalte, so dass also Kobaltlösung mit Nickellösung und umgekehrt gemessen wurde. Bei Anwendung dieser Modification trat nun die Complementation in so

vollständiger Weise ein, dass das Gesichtsfeld, bei gehöriger Einstellung auf den Neutralisationspunkt, vollkommen weiss und ungefärbt erschien.

Dass die Farben der Kobaltlösungen denen der Nickellösungen complementär sind, hat Maumené schon vor fünfzehn Jahren gezeigt; R. Wagner machte später die Mittheilung, dass sich genau gleiche Aequivalente Kobalt und Nickel, in gelöstem Zustande, zu Weiss ergänzen.*)

Der Wagner'schen Beobachtung liegt jedoch ein Irrthum zu Grunde, welchen ich bereits vor längerer Zeit erkannte, als ich auf dieselbe eine Titrirmethode für die beiden Metalle zu gründen versuchte. Es besitzen nämlich Kobalt- und Nickellösungen nicht gleiches Färbungsvermögen, wie Wagner angiebt, sondern die Intensität der rothen Kobaltlösungen ist bei gleichem Metallgehalte genau dreimal so gross, als die der grünen Nickelsolutionen, so dass also eine gemischte Lösung erst dann ungefärbt erscheint, wenn sie auf einen Gewichtstheil Kobalt *drei* Gewichtstheile Nickel enthält.

Diese Thatsache wurde mit Hülfe des Complementär-Colorimeters durch folgende Versuche festgestellt:

1) Statt der grünen Complementärplatte wurde eine neutrale Lösung von salpetersaurem Nickeloxyd eingeschaltet, welche im C.C. = 10 Mgr. Ni enthielt. Ihr Volumen betrug 10 C.C., entsprechend 100 Mgr. Ni. Sodann wurde in den Objectcylinder ein unbestimmtes Quantum einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul gegossen, welche im C.C. ebenfalls 10 Mgr. Metall enthielt, so lange bis ihre rothe Farbe vorwaltete. Hierauf wurde auf Weiss eingestellt. In vier Versuchen wurde abgelesen

7,0 Mm.
6,8 „
6,9 „
7,0 „

Mittel = 6,9 Mm.

Da nach den oben gegeben Daten 2,16 Mm. = 1 C.C. Flüssigkeit entsprechen und der Einfluss des Meniscus 0,9 Mm.

*) Dies. Journ. 61, 129.

beträgt, so erhält man die den abgelesenen Mm. entsprechende Anzahl C.C. (V) aus der Gleichung

$$V = \frac{6{,}9 + 0{,}3}{2{,}16} = 3{,}33 \text{ C.C.}$$

10 C.C. Nickellösung = 100 Mgr. Ni, ergänzten sich also mit 3,33 C.C. Kobaltlösung = 33,3 Mgr. Co zur Farblosigkeit, oder die Auflösung von 3 Thl. Ni ist derjenigen von 1 Thl. Co genau complementär.

2) Als Complementärflüssigkeit dienten 10 C.C. Nickelchlorürlösung = 100 Mgr. Ni.

In den Objectcylinder kamen 15 C.C. Kobaltchlorür, enthaltend 50 Mgr. Co.

Nach dem Einstellen auf Weiss wurden abgelesen = 21,2 Mm. = 9,95 C.C. = 33,1 Mgr. Co. Also wiederum Ni : Co = 3 : 0,99.

3) Als Complementärflüssigkeit dienten 5 C.C. schwefelsaures Kobaltoxydul = 50 Mgr. Co.

In den Objectcylinder wurde eine Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul gegossen, welche im C.C. = 10 Mgr. Ni enthielt und zwar so lange, bis die grüne Farbe vorwaltete. Nach der Einstellung auf den Neutralisationspunkt wurden abgelesen = 30,9 Mm. = 14,4 C.C. = 144 Mgr. Ni.

Also Co : Ni = 1 : 2,88.

Bei einem weiteren Versuche wurden 31,8 Mm. beobachtet: dieselben entsprechen 14,8 C.C. = 148 Mgr. Ni, d. i. Co : Ni = 1 : 2,96.

Es mögen diese Angaben genügen, um die Richtigkeit des oben gemachten Ausspruchs zu bestätigen; den praktischen Beweis von der eintretenden Farbenverschlingung unter gedachten Umständen kann man geben, indem man 1 Vol. Kobaltlösung von bestimmtem Gehalte mit 3 Vol. Nickellösung von gleichem Gehalte, bei Beobachtung gehöriger Verdünnung zusammenbringt. Man erhält dann Flüssigkeiten von einer Farbennüance, die sich nicht beschreiben lässt, welche aber weder an Roth, noch an Grün, eher an Bräunlich oder Hellgrau erinnert. Diese unbestimmte Farbe tritt noch deutlich sichtbar hervor, wenn ein Cubikcentimeter der Flüssigkeit 5 Mgrm. CoNi enthält; bei grösserer Concentration wird sie

auffallender, bei 2 Mgrm. CoNi im Cubikcentimeter ist sie kaum noch zu erkennen, während doch gleich starke Lösungen von reinem Kobalt oder reinem Nickel noch ganz intensive Roth- resp. Grünfärbung zeigen.

Das Auftreten dieses Farbenwechsels — wenn diese Bezeichnung überhaupt zulässig ist — scheint darauf hinzudeuten, dass das Roth und Grün der Kobalt- und Nickelsalze nicht absolut complementär sei. Es dürfte das ganz besonders für diese schwefelsauren Salze gelten, wie Müller bereits nachgewiesen hat; denn es geben z. B. salpetersaure oder salzsaure Lösungen im Colorimeter weit reinere Farbenerscheinungen als schwefelsaure, bei welchen letzteren die Kobaltfärbung, statt rein rosenroth zu sein, immer in bräunlichgelber Nüance sichtbar wird.

Nach diesen Vorausschickungen gehe ich zum eigentlichen Zwecke der vorliegenden Zeilen über, zur quantitativen Bestimmung des Kobalts und Nickels durch das Complementär-Colorimeter.

Die Möglichkeit einer solchen, wenigstens in vielen Fällen, steht, wie die nachfolgenden Belege zeigen werden, ausser allem Zweifel; indessen bedingt dieselbe nicht allein die Beobachtung mehrerer Vorsichtsmassregeln, sondern erfordert auch, wenn die Resultate richtig ausfallen sollen, ein sorgsames Arbeiten und eine gewisse Uebung, welche letztere man bald durch Untersuchung von Lösungen mit bekanntem Gehalte erlangen kann. Sind diese Bedingungen erfolgt, so lässt die chromometrische Bestimmung des Kobalts und Nickels, was Schärfe und Kürze anlangt, Nichts zu wünschen übrig.

Als besondere Regeln für die Ausführung derselben möchten folgende aufgeführt werden.

1) Die zu untersuchende Lösung muss frei von *färbenden* Verunreinigungen sein. Salzsaure und salpetersaure Lösungen sind schwefelsauren vorzuziehen.

2) Die Concentration der Objectflüssigkeit betrage womöglich nicht unter 0,5 Grm. CoNi auf 100 C.C. Flüssigkeit. Für manche Verhältnisse ist diese Verdünnung schon zu gross.

3) Je nach der Concentration der zu untersuchenden Flüs*sigkeit*, nach ihrer Farbenintensität und nach dem Raumin-

halte des Objectcylinders hat man das Volumen, oder den Gehalt der die farbige Glasplatte ersetzenden Complementärflüssigkeit zu wählen und zwar so, dass deren Farbe durch die der Objectflüssigkeit stets völlig verdeckt und überwogen wird.

Es ist dabei zu berücksichtigen, dass z. B. in einer kobalthaltigen Nickellösung das dreifache des vorhandenen Kobaltgehaltes vom Nickel schon von vorn herein unwirksam gemacht ist und dass also die Verdünnung der grünen Nickelfärbung nicht allein von der Wassermenge, sondern auch vom anwesenden Kobaltgehalte abhängig ist. Im umgekehrten Maasse beeinträchtigt die Gegenwart von Nickel in Kobaltlösungen deren Farbenintensität.

4) Je grösser die Verdünnung ist, desto schwieriger wird die Beobachtung der Contrastfarbe. Die successive Aufsuchung führt in solchem Falle leicht zu Täuschungen, dagegen aber leistet die Einlegung einer Contrastscheibe vorzügliche Dienste und gestattet noch unter ziemlich ungünstigen Verhältnissen richtige Ablesung. Die Stärke der zu wählenden Contrastscheibe richtet sich nach der Farbenintensität der Objectflüssigkeit und muss in geradem Verhältniss zu deren Verdünnung stehen.

5) Da Kobalt dreimal stärkeres Färbungsvermögen als Nickel besitzt, so hat man bei simultaner Einstellung auf die Contrastfarben darauf zu achten, dass das röthlich gefärbte Feld jederzeit deutlicher, das grünliche aber blässer hervortritt. Die Auffindung des richtigen Punktes erfordert einige Uebung. Als vor der Bestimmung bekannt vorauszusetzen ist der Gehalt der Complementärflüssigkeit an färbendem Metall, ferner das Volumen der Objectivflüssigkeit und bei Untersuchung von gleichzeitig Kobalt und Nickel enthaltenden Lösungen das Gesammtgewicht der darin vorhandenen Metalle. Das Nähere bezüglich der Ausführung und Berechnung colorimetrischer Kobalt- und Nickelbestimmungen wolle man aus Folgendem ersehen.

A. Bestimmung des Kobalts.

a) In nickelfreier Lösung.

Statt der grünen Complementärplatte dient ein gewisses Volumen einer Nickellösung von genau bekanntem Gehalte. Die Menge des darin enthaltenen Nickels werde durch c ausgedrückt.

V = dem Volumen der Objectflüssigkeit,

v = dem nach der Einstellung auf die Contrastfarben beobachteten Volumen, welches aus der abgelesenen Millimeterzahl auf Kubikcentimeter berechnet worden ist,

x = der gesuchten Kobaltmenge.

Da sich nun, nach obigem Erfahrungssatze, c Th. Nickel mit $\frac{c}{3}$ Th. Kobalt zu Weiss ergänzen, so wird sich verhalten

$$v : V = \frac{c}{3} : x \text{ oder } x = \frac{Vc}{3v}.$$

Beispiele:

1) c = 200 Mgrm. Ni, als NiO,SO_3 zu 10 C.C. Flüssigkeit gelöst.

V = 10 C.C. CoCl, entsprechend 100 Mgrm. Co.

v = 6,62 C.C. (Die Beobachtung ergab 15,5 Mm. Hiervon waren zunächst abzuziehen 1,5 Mm., als die Hälfte der Dicke der Contrastscheibe, welche 3 Mm. stark angewendet wurde. 15,5 — 1,5 = 14,0 Mm. Hierzu den Einfluss des Meniscus = 0,3 Mm. addirt, die Summe durch 2,16, als der 1 C.C. Flüssigkeit entsprechenden Millimeterzahl, dividirt, giebt

$$v = \frac{14{,}0 + 0{,}3}{2{,}16} = 6{,}62 \text{ C.C.)}$$

Es ist also:

$$x = \frac{Vc}{3v} = \frac{10 \cdot 200}{6{,}62 \cdot 3} = 100{,}7 \text{ Mgrm. Co statt 100 Mgrm.}$$

2) c = 200 Mgrm. Ni als NiO,SO_3 zu 10 C.C. Flüssigkeit gelöst.

V = 29,5 C.C. CoCl, enthaltend 145 Mgrm. Co.

v = 13,8 C.C.

Sonach gefunden = 142,5 Mgr. Co statt 145 Mgr.

Bei diesem zweiten Versuche war die Beobachtung, der starken Verdünnung der Objectflüssigkeit halber, schon schwieriger und sie gelang nur bei Anwendung einer Contrastscheibe von 6 Mm. Stärke.

b) In nickelhaltiger Lösung.

Die chromometrische Bestimmung des Kobalts in nickelhaltigen Lösungen setzt selbstverständlich voraus, dass in denselben die rothe Kobaltfarbe entschieden vorherrschend sei und durch zu grossen Nickelgehalt nicht allzusehr abgeschwächt werde. Fernerhin muss, wie schon bemerkt, nicht nur das Volumen der zu untersuchenden Lösung, sondern auch deren Gesammtgehalt an Kobalt-Nickel vorher gewichtsanalytisch festgestellt sein, so, dass man also durch das colorimetrische Verfahren nur der mühsamen Trennung der beiden Metalle überhoben wird.

In die nach der Ablesung anzustellende Berechnung müssen folgende Werthe gezogen werden.

c = der in der Complementär - Flüssigkeit enthaltenen Nickelmenge.

V = dem Volumen der im Objectcylinder enthaltenen Kobaltnickellösung.

O = der in V enthaltenen Kobaltnickelmenge.

v = dem Volumen Flüssigkeit, welches nach der Einstellung auf die Contrastfarben von der Bodenplatte des Objectcylinders und dem Schlussplättchen des Indexröhrchens abgegränzt wird und welches sonach gerade die Menge Kobalt enthält, welche durch c entfärbt wird. (Also $\frac{c}{3}$.)

x = der gesuchten Kobaltmenge.

Dann ist:

$O - x$ = der in der Objectflüssigkeit enthaltenen Nickelmenge.

$\frac{O-x}{3}$ = der Menge Kobalt, welche durch das in der zu untersuchenden Lösung vorhandene Nickel entfärbt und von vorn herein unwirksam gemacht worden ist.

$x - \frac{O-x}{3}$ = der Menge Kobalt, welche übrig bleibt und zur eigentlichen Bestimmung gelangt. Es verhält sich nun:

$$v : V = \frac{c}{3} : x - \frac{O-x}{3} \text{ oder } x = \frac{Vc + Ov}{4v}.$$

Beispiele:

1) c = 200 Mgrm. Ni, als NiO,SO_3 zu 10 C.C. Flüssigkeit gelöst.
V = 34 C.C.
O = 340 Mgrm. CoNi und zwar 190 Mgrm. Co
150 „ Ni.
v = 15,4 C.C. (Abgelesen wurden 36,0 Mgrm. Hiervon ist zunächst die Hälfte der Stärke der Contrastscheibe abzuziehen. 36,0 — 3,0 = 33,0 Mm. Rechnet man hierzu den Einfluss des Meniscus = 0,3 Mm. und dividirt die Summe durch 2,16, so erhält man v = 15,4 C.C.)

Es ist also

$$x = \frac{Vc + Ov}{4v} = \frac{34.200 + 340.15{,}4}{15{,}4.4} = 195{,}2 \text{ Mgrm. Co}$$

statt 190 Mgrm.

Durch Abzug des in solcher Weise gefundenen Kobaltgehaltes von O = 340 Mgrm. erhält man die Menge des vorhandenen Nickels:

340 — 195,2 = 144,8 Mgrm. Ni statt 150 Mgrm.

2) c = 50 Mgrm. Ni als Chlormetall in 5 C.C. Flüssigkeit.
V = 20,5 C.C.
O = 150 Mgrm. CoNi und zwar 50 Mgrm. Co
100 „ Ni.
v = 20,0 C.C.

Gefunden = 50,4 Mgrm. Co statt 50 Mgrm.
99,6 „ Ni „ 100 „

Die Verhältnisse, unter denen dieser Versuch ausgeführt wurde, waren sehr ungünstig; die Objectflüssigkeit zeigte höchst blasse Färbung und die Contrastfarben wurden nur bei Einschaltung einer 9 Mm. starken Contrastscheibe deutlich

sichtbar. Es wurde daher versucht, die Färbung der Flüssigkeit durch Zusetzen eines bestimmten Volumens reiner, nickelfreier Lösung an Intensität zu steigern und dadurch der Beobachtung mehr Sicherheit zu geben. Demgemäss wurden der Objectflüssigkeit 10 C.C. Kobaltchlorürlösung, entsprechend 100 Mgrm. Co zugesetzt. Es war also nun

c = 50 Mgrm. Ni
V = 30,5 C.C.
O = 250 Mgrm. CoNi
v = 4,3 C.C.

Gefunden = 151,1 Mgrm. Co. Hiervon ab 100 Mgrm. zugesetztes Kobalt, verbleiben

51,1 Mgrm. Co statt 50 Mgrm.
98,9 „ Ni „ 100 „

Ist bei diesem zweiten Versuche das Resultat auch etwas ungünstiger ausgefallen, als beim ersten, so war die Beobachtung hier doch ungleich sicherer und schärfer als dort, so, dass die Stärke der Contrastscheibe 3 Mm. nicht zu überschreiten brauchte. Daher würde in Fällen, wo die Kobaltfärbung der Objectflüssigkeit schwach oder wie bei Verhältniss von Co : Ni wie 1 : 3, gar nicht auftritt, der Zusatz einer Normalkobaltlösung ein einfaches Mittel sein, die Gehaltsbestimmung dennoch richtig ausführen zu können.

3) c = 100 Mgrm. Ni als NiO,NO_5 in 10 C.C. Flüssigkeit.
V = 15 C.C.
O = 150 Mgrm. und zwar 100 Mgrm. Co
50 „ Ni
v = 6,11 C.C.
Gefunden = 98,8 Mgrm. Co statt 100 Mgrm.
51,2 „ Ni „ 50 „

4) c = 100 Mgrm. Ni als NiCl in 10 C.C. Flüssigkeit.
V = 11 C.C.
O = 110 Mgrm. und zwar 100 Mgrm. Co
10 „ Ni
v = 3,8 C.C.
Gefunden = 99,8 Mgrm. Co statt 100 Mgrm.
10,2 „ Ni „ 10 „

B. Bestimmung des Nickels.

a) In kobaltfreier Lösung.

Die chromometrische Bestimmung des Nickels lässt sich in ganz gleicher Weise vornehmen, wie die des Kobalts, wenn man statt der rothen Complementärplatte eine Normalkobaltlösung einschaltet. Da aber in diesem Falle das Färbungsvermögen der Complementärflüssigkeit zu dem der Objectflüssigkeit sich umgekehrt verhält, als diess bei der Untersuchung von Lösungen mit vorwaltendem Kobaltgehalte stattfindet, so muss natürlich auch der Berechnungsmodus für die Nickelbestimmung ein anderer werden. Bedient man sich der früheren Bezeichnungsweise, so wird sein:

c = der Menge Nickel, welche in der Complementärflüssigkeit enthalten ist.

V = den Volumen der Objectflüssigkeit.

v = dem nach der Einstellung auf die Contrastfarben beobachteten Volumen, welches aus der abgelesenen Millimeterzahl auf Cubikcentimeter berechnet worden ist.

x = der gesuchten Nickelmenge.

da nun c Theile Kobalt $3c$ Theile Nickel zu Weiss ergänzen, so verhält sich

$$v : V = 3c : x \text{ oder } x = \frac{3Vc}{v}.$$

Beispiele:

1) c = 50 Mgrm. Co als CoO,NO_5 in 5 C.C. Flüssigkeit.
V = 20 C.C. NiCl, entsprechend 200 Mgrm. Ni.
v = 15,1 C.C.
$x = \frac{3Vc}{v} = \frac{3.20.50}{15,1}$ = 198,0 Mgrm. Ni statt 200 Mgrm.

2) c = 25 Mgrm. Co als CoCl zu 2,5 C.C. Flüssigkeit gelöst.
V = 10 C.C., enthaltend 100 Mgrm. Ni.
v = 7,5 C.C.
Gefunden = 100 Mgrm. Ni.

b) In kobalthaltiger Lösung.

Die Bestimmung des Nickels in kobalthaltigen Lösungen durch das Complementär-Colorimeter ist nur dann empfehlenswerth, wenn der Nickelgehalt sehr stark überwiegend ist.

Schon wenn der Kobaltgehalt ein Viertel des zu bestimmenden Nickels beträgt, werden die Farbenerscheinungen matt und es ist dann gerathen, die Objectflüssigkeit durch ein bekanntes Volumen Normalkobaltlösung roth zu färben, das vorhandene Kobalt colorimetrisch zu bestimmen und den Nickelgehalt der Objectflüssigkeit aus dem Reste zu berechnen. Die Contrastscheiben müssen für die Nickelbestimmung stärker gewählt werden, als man sie bei der Untersuchung von Kobaltlösungen anzuwenden pflegt, weil die färbende Kraft des Nickels nur das Drittel von der des Kobalts beträgt. Aus gleichem Grunde ist es vortheilhaft, der Objectflüssigkeit eine grössere Concentration zu geben und mit *mindestens* einprocentigen Lösungen zu arbeiten.

Unterwirft man kobalthaltige Nickellösungen der chromometrischen Untersuchung, so wird das Verfahren bei der Gehaltsberechnung folgendes:

c = der in der Complementärflüssigkeit enthaltenen Kobaltmenge,

V = dem Volumen der Objectflüssigkeit,

O = der in V enthaltenden Nickel-Kobaltmenge,

v = dem Volumen Flüssigkeit, welches nach der Einstellung auf die Contrastfarben von der Bodenplatte des Objectcylinders und dem Schlussplättchen des Indexröhrchens abgegränzt wird und welches sonach die Menge Nickel enthält, welche gerade durch c completirt wird ($=-3c$).

x = der gesuchten Nickelmenge.

Dann ist:

$O-x$ = der in der Objectflüssigkeit enthaltenen Kobaltmenge.

$3(O-x)$ = der Menge Nickel, welche durch das in der zu untersuchenden Lösung vorhandene Kobalt von vorn herein entfärbt und unwirksam gemacht worden ist.

$x-3(O-x)$ = der zur eigentlichen Bestimmung gelangenden Nickelmenge.

Da nun c Theile Kobalt 3 Theile Nickel entfärben, so verhält sich:

$$v : V = 3c : x - 3(O - x \text{ oder}$$

$$x = \frac{3(Vc + Ov)}{4v}.$$

Beispiele:

1) $c = 50$ Mgrm. Co als CoCl in 5 C.C. Flüssigkeit.
$V = 32$ C.C.
$O = 320$ Mgrm. NiCo und zwar 300 Mgrm. Ni,
20 „ Co.
$v = 20{,}0$ C.C.

$$x = \frac{3(Vc + Ov)}{4v} = \frac{3(32.50 + 320.20)}{4.20} = 300 \text{ Mgrm. Ni.}$$

320 Mgrm. CoNi — 300 Mgrm. Ni = 20 Mgrm. Co.

Demnach wurde ebensoviel gefunden, als angewendet worden war, welches Ergebniss indess für diesen Versuch theilweise auf Rechnung des Zufalls gesetzt werden mag, zumal die Beobachtung der ziemlich blass auftretenden Contrastfarben einige Schwierigkeiten hatte.

2) $c = 30$ Mgrm. Co als CoCl in 3 C.C. Flüssigkeit.
$V = 30$ C.C.
$O = 300$ Mgrm. NiCo und zwar 250 Mgrm. Ni,
50 „ Co.
$v = 19{,}9$ C.C.
Gefunden = 257 Mgrm. Ni statt 250 Mgrm.
43 „ Co „ 50 „

Ich verzichte auf die Aufzählung weiterer Belege. Die mitgetheilten Resultate, aus einer grossen Anzahl von Versuchen unpartheiisch herausgegriffen, beweisen in hinreichendem Maasse die Vortheile, welche sich von der Complementär-Colorimetrie für die Bestimmung des Kobalts und Nickels erwarten lassen.

Möchten meine Mittheilungen einigermaassen dazu beitragen, dem jungen Zweige der analytischen Chemie diejenige Beachtung zu verschaffen, welche ihm gebührt und die ihm so lange unverdienterweise versagt wurde!

LIII.

Ueber Capryl- und Oenanthyl-Alkohol.

Die Ansichten über die Natur des Destillationsproductes, welches aus Ricinusöl mit Alkali entsteht, sind bekanntlich noch schwankend, ob es Capryl- oder Oenanthyl-Alkohol sei. E. T. Chopman hat deshalb neue Versuche in dieser Beziehung angestellt und die Ueberzeugung gewonnen, dass unter gewissen Umständen beide Alkohole auftreten (Journ. Chem. Soc. [2] 3, Novbr. 1865, p. 290).

Der Vf. verseifte das Oel mit Natron, salzte die Seife aus und destillirte sie mit $^1/_3$ ihres Gewichts Aetznatron nach vorgängiger Trocknung des Gemisches. Das ölige Destillations-Product, vom Wasser getrennt, wurde mit concentrirter Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron 24 Stunden lang behandelt und die erstarrte Masse von der flüssigen durch Pressen zwischen Tuch befreit. Den flüssigen öligen Theil trocknete man über Kalihydrat, destillirte ihn und unterwarf das Destillat einer fractionirten Destillation. Es begann unter 100° zu sieden, ging grösstentheils zwischen 170° und 180° über, und nachher stieg das Thermometer ununterbrochen bis zum Siedepunkt des Quecksilbers. Das über 250° Uebergegangene wirkte weder auf Kalium, noch auf Phosphorchlorid.

Bei der Rectification des zwischen 178°—181° übergegangenen Antheils destillirte die grösste Menge bei 179° über und diese hatte eine Dampfdichte = 4,305 und die Zusammensetzung

		Ber. nach $C_{16}H_{18}O_2$
C	73,695	73,845
H	14,090	13,846

In dem Verdacht, dass etwa ein Kohlenwasserstoff von ähnlichem Siedepunkt beigemischt sein könnte, behandelte der Vf. die Substanz mit Jod und Phosphor. Dabei erhielt er eine Flüssigkeit schwerer als Wasser und von 212° Siedepunkt, welche mit Kalihydrat erwärmt den Alkohol lieferte und dieser hatte nun 182° Siedepunkt. Von diesem wurde etwas mittelst Phosphorchlorids in das Chlorür verwandelt, welches bei 175° kochte und mit Kalihydrat den Alkohol von demselben Koch-

punkt wie das Jodid lieferte. Bei der Analyse desselben ergaben sich als Zahlen

C 73,66
H 14,08

welche nahe mit den vorigen übereinstimmen. Demnach war dieses der *Caprylalkohol*, dessen Siedepunkt nicht 178°, wie bisher angenommen, sondern constant 182° ist. Seine Dampfdichte war nun 4,54. Er war völlig frei von Jod, roch anders als das Rohproduct und schmeckte weit weniger brennend.

Bromcapryl, wenn aus dem Rohproduct bereitet, gab mehr Flüssigkeit unter 190° siedend, als wenn aus dem reinen Alkohol dargestellt; dieses ging bei 191° ohne Zersetzung über. Durch Erhitzen des Bromürs mit alkoholischem Ammoniak bei 100°, Destillation des Products mit Kalihydrat und erneute Behandlung des Destillats mit dem Bromür in derselben Weise, erhielt der Vf. schliesslich eine Base, die, in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt, einen amorphen Niederschlag mit 18,25 p.C. Platingehalt lieferte. Dieser entspricht der Formel des Tricaprylamins $C_{48}H_{51}N$. Es ist also kein Zweifel, dass das mit überschüssigem Alkali destillirte Ricinusöl Caprylalkohol liefert.

Aber es enthält auch Oenanthylalkohol, welches der Vf. auf folgende Weise darthat. Der zwischen 170° und 178° siedende Antheil des rohen Alkohols, welcher bei der fractionirten Destillation keinen bestimmten Siedepunkt gewährte, wurde mit Phosphorchlorid destillirt und aus dem Destillat (durch eine wegen mangelhaften Drucks nicht näher ersichtliche Methode) in zwei Theile geschieden, wovon der eine öl-artige, über Chlorcalcium getrocknet und mehrfach fractionirt, grösstentheils bei 168—170° überging. Dieses Chlorid gab bei der Behandlung mit Kalihydrat einen bei 173° siedenden Alkohol von der Zusammensetzung

C 72,88
H 14,30

was sehr nahe mit der des Oenanthylalkohols übereinstimmt. In das Bromid verwandelt, lieferte er eine nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit, welche, auf ähnliche Art wie oben beim *Caprylalkohol* in eine Aminbase verwandelt, ein Platinsalz gab,

dessen Platingehalt zwischen dem des Tricapryl- und Triönanthylamins lag.

Vergleichshalber stellte der Vf. aus dem canadischen Petroleum (zwischen 115° und 120° siedend) Chlorcapryl, daraus den essigsauren Aether und aus diesem den Alkohol dar. Dieser hatte 185° Siedepunkt, eine Dampfdichte = 4,465—4,5 und die Zusammensetzung

C 73,76
H 13,97

Aus dem Capryloxydnatron stellte durch Bromcapryl der Vf. den Capryläther dar, welcher bei 35° kochte und aus $C_{32}H_{34}O_4$ bestand.

Zink zerlegt das Caprylbromid- und jodid in die betreffenden Haloidsalze des Zinks und einen Kohlenwasserstoff.

Der Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass ausser den beiden obigen Alkoholen bei der Destillation des Ricinusöls mit Kali noch manche andere Producte sich bilden und dass die Zusammensetzung des Destillats nicht immer dieselbe sei; denn einmal erhielt er ein Destillat, welches sich fast vollständig mit zweifach schwefligsaurem Natron verband.

LIV.

Ueber die beiden isomeren Nitrobenzoësäuren.

Zur Aufklärung der Ursache des Isomerismus dieser beiden Säuren hat Edm. J. Mills einige Versuche gemacht, die sowohl die Darstellung, wie das Verhalten gegen gewisse Agentien betreffen (Journ. Chem. Soc. [2] **3**, Dec. 1865, p. 319.).

α Nitrobenzoësäure nennt der Vf. diejenige Säure, welche durch Einwirkung starker Salpetersäure auf die gewöhnliche Benzoësäure entsteht. Ihre Darstellung ist langweilig und erfordert mindestens 18stündiges Kochen.

β Nitrobenzoësäure ist nach dem Vf. die durch Behandlung des rohen Toluols mit Salpetersäure entstehende, welche Fischer (dies. Journ. **90**, 369) Paranitrobenzoësäure, Wilbrand und Beilstein (dies. Journ. **92**, 342) Nitrodracylsäure nannten und die wahrscheinlich schon früher von Abel (dies.

Journ. 44, 148) aus dem Cumol dargestellt ist. Der Vf. befolgte bei ihrer Gewinnung die Methode Wilbrand's und Beilstein's genau bis auf die letzte überflüssige Umkrystallisation aus Alkohol. Ihre Entstehung erklärt sich durch die Gleichung:

$$6.C_{14}H_8 + 17.\dot{H}\ddot{N} = 5.C_{14}H_6(NO_4)_2 + C_{14}H_5(NO_4)O_4 + 30\dot{H} + 6.NO_4,$$

was durch die Wägung der beiden Producte Binitrotoluol und Nitrobenzoësäure ermittelt wurde.

Zunächst unterscheiden sich die beiden Nitrosäuren in der Löslichkeit ganz bedeutend, indem die α Säure 400 (nach dem Vf. 352,5) Th. Wasser von 13° C., die β Säure 2630 Th. von + 14° C. zu ihrer Lösung bedarf.

Ferner ist ein Unterschied in der Temperatur, bei welcher jede von ihnen von einer und derselben Jodwasserstoffsäure angegriffen wird, und in den Eigenschaften der dabei resultirenden jodwasserstoffsauren Benzaminsäuren, von denen die α Verbindung leicht in kaltem Aether, Alkohol oder heissem Wasser sich löst, leicht krystallisirt und relativ beständig ist, während die β Verbindung weniger löslich ist und an der Luft sich bald färbt.

Endlich ist die Art der Entstehung der beiden Säuren von abweichenden Erscheinungen begleitet, je nachdem man die gewöhnliche Benzoësäure oder die aus der β Nitrobenzoësäure durch einen Reductionsprocess wieder gewonnene Benzoësäure der Nitrirung unterwirft.

Wenn die letztere nach der Behandlung mit Salpetersäure eingedampft und bei 100° bis zur völligen Verflüchtigung der Salpetersäure erhitzt war, gab sie eine mit Krystallen durchsetzte gummiartige Masse, von welcher beim Trocknen auf Fliesspapier bei 100° viele weisse Krystalle auf der äussern Fläche sich zeigten, während das Papier von einer leicht schmelzbaren Substanz durchsogen war. Die weissen, in kaltem Alkohol und Aether sehr leicht, in heissem Wasser nur spärlich löslichen Krystalle hatten die Zusammensetzung der Binitrobenzoësäure und den Schmelzpunkt 201,9° (corrigirt). Die leicht schmelzbare Substanz, aus dem Papier mittelst Aether ausgezogen, verdampft, und bei 100° eine Zeitlang er-

hitzt, hatte einen Schmelzpunkt von 88° und eine Zusammensetzung, welche zwischen der Mono- und Binitrobenzoësäure lag, sich aber letzterer mehr näherte.

Wenn die gewöhnliche Benzoësäure ebenso wie vorher angegeben nitrirt wurde, lieferte sie weisse Krystalle von der Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure, dem Schmelzpunkt 136,3° (corrigirt), löslich in 422 Th. Wassers von 13° C. und ebenfalls eine leichte schmelzbare Substanz, die der Vf. noch nicht näher untersucht hat.

Wenn gewöhnliche Benzoësäure oder α-Nitrobenzoësäure mit Salpeter-Schwefelsäure bis 100° erhitzt werden, so scheidet Wasser aus der erkalteten Flüssigkeit, wenn diese nicht zu lange Zeit erhitzt war, nichts als Mononitrobenzoësäure mit dem Schmelzpunkt 136,4° bis 128° aus. Nach längerer Einwirkung (über 6 Stunden) des nitrirenden Mittels erhält man Binitrobenzoësäure von 206,7° Schmelzpunkt. Die Mutterlauge giebt im erstern Falle nach Entfernung der Schwefelsäure, Eindampfen zum Trocknen an Schwefelkohlenstoff, eine farblose krystallisirte Säure ab, welche bei 122°—127,5° schmilzt und nahezu die Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure besitzt: 47,73 — 49,7 p.C. Kohlenstoff (berechnet 50,3 p.C.)

Wird die β-Nitrobenzoësäure wie oben angeführt mit Schwefel-Salpetersäure bei 100° behandelt, so liefert sie nur wieder β-Nitrosäure mit unverändertem Schmelzpunkt, erhitzt man jedoch bis 115°, so fällt Wasser Binitrobenzoësäure mit 161,9° Schmelzpunkt, der sich beim Aufbewahren auf 166 bis 184° steigerte. Die Mutterlauge giebt nach Entfernung der Schwefelsäure etc. an Aether eine bei 153,1° schmelzende, nur wenig in Wasser, dagegen äusserst leicht in kaltem Alkohol und Aether lösliche Binitrobenzoësäure ab, die beim Erhitzen explodirt, geschmolzen nur schwer wieder erstarrt und in Alkalien mit schön rother Farbe sich löst.

[Der Accent, den der Vf. auf den Unterschied in der Leichtigkeit legt, mit welcher die aus β-Nitrobenzoësäure reducirte Benzoësäure überhaupt nitrirt und besonders höher nitrirt wird gegenüber der Schwierigkeit, welche die gewöhnliche Benzoësäure (aus dem Harz bereitet) darbietet, scheint nicht früher den vollen Werth zu haben, als bis er eine aus der

α-Nitrobenzoësäure reducirte Benzoësäure jener vergleichenden Behandlung unterworfen hat. Ob die Schmelzpunktsdifferenz zwischen 206,7° und 201,7° der beiden aus verschiedenen Materialien dargestellten Binitrosäuren die Annahme einer β- und α-Binitrosäure rechtfertigen, ist vorläufig zweifelhaft, denn Abweichungen im Schmelzpunkt werden oft durch die kleinsten, kaum nachweisbaren Beimengungen veranlasst. Einen Beleg dafür bietet die aus der Mutterlauge der Schwefel-Salpetersäure nach ihrer Einwirkung auf α-Nitrobenzoësäure abgeschiedene α-Nitrosäure.

Ob nun der Schluss, den der Verf. aus allen diesen Versuchen zieht, mit Gregory die Existenz zweier Arten Benzoësäuren anzunehmen, gegründet sei, wird sich durch die weiteren Untersuchungen darüber, die er verheisst, zeigen. D. Red.]

Die Ansichten des Vfs. über die Ursachen des Isomerismus erscheinen noch so wenig präcis und die Einsicht fördernd, dass wir sie ausführlich hier mitzutheilen uns enthalten.

LV.

Die Synthese einer dreibasigen Säure.

Tricarballylsäure.

Von der Säure $C_{12}H_8O_{12}$, über deren Darstellung wir früher berichteten (s. dies. Journ. 88, 312), hat M. Simpson mehrere Verbindungen untersucht, welche die dreibasige Natur derselben bestätigen. Kekulé hatte inzwischen unter dem Namen Carballylsäure dieselbe in sein Lehrbuch aufgenommen, der Verf. aber zieht den Namen *Tricarballylsäure* vor (Journ. Chem. Soc. [2] 3, Decbr. 1865, p. 331).

Die Krystalle der Säure gehören dem (gerad rhombischen) prismatischen System an und sind nach Miller's approximativen Messungen Combinationen zweier verticaler Prismen mit einem horizontalen Prisma und einem Rhombenoctaëder.

Der *Aethyläther*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$, siedet bei ungefähr 300° C., ist farblos, ölig, wenig in Wasser löslich, von beissendem Ge-

schmack und zersetzt sich mit festem Kalihydrat in Alkohol und die Säure. Er bildet sich leicht, wenn eine heisse alkoholische Lösung der Säure mit trocknem Chlorwasserstoff behandelt wird.

Der *Amyläther*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6\\(C_{10}H_{11})_3\end{matrix}\right\}O_6$, ist dick, ölig, schwerer als Wasser und von sehr scharfem Geschmack. Sein Siedepunkt liegt höher als 310° C. und dabei scheint sich der Aether nicht zu zersetzen.

Die *Natronsalze* der Säure sind äusserst leicht in Wasser löslich und darum schwer zu krystallisiren. Die Säure wird durch 3 Aeq. $\dot{N}a\ddot{C}$ gerade neutralisirt, aber dieses Salz war nicht analysirbar. Das Salz mit 2 Atomen Basis kann auf dem Wasserbad krystallisirt erhalten werden und hat wahrscheinlich diese Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6\\Na_2H\end{matrix}\right\}O_6+4\dot{H}$. Das Salz mit einem Atom Natron krystallisirt nicht.

Das *Kalksalz*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6\\Ca_3\end{matrix}\right\}O_6+4\dot{H}$, ist ein weisses, amorphes Pulver, spärlich in Wasser, sehr leicht in verdünnten Säuren löslich.

Das *Kupfersalz*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6\\Cu_3\end{matrix}\right\}O_6$, bildet einen schönen bläulich grünen Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren.

Das *Bleisalz*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6\\Pb_3\end{matrix}\right\}O_6$, ist ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren.

Das *Silbersalz*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6\\Ag_3\end{matrix}\right\}O_6$, fällt als weisser, in Wasser ein wenig, in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak leicht löslicher Niederschlag.

Glycerintricarballylsaurer Baryt, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6\\C_6H_7O_4\\Ba_2\end{matrix}\right\}O_6$, bildet sich, wenn man 1 Th. Tricarballylsäure und 2 Th. Glycerin in einem zugeschmolzenen Gefäss einige Stunden auf 200° C. erhitzt. Die mit Barytwasser übersättigte und darauf mit Kohlensäure

behandelte Flüssigkeit wird im Wasserbad zur Trockne gebracht, durch absoluten Alkohol vom beigemengten Glycerin befreit, in Wasser gelöst und durch Alkohol daraus gefällt. So dargestellt ist das Barytsalz ein hell lederfarbiger unkrystallisirbarer Niederschlag, der aus der zweibasigen Säure $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_6 \\ C_6H_7O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ entstanden ist.

Aus allen diesen Verbindungen leuchtet die Tribasicität der Tricarballylsäure ein. Sie ist bis jetzt der einzige Repräsentant ihrer Klasse und steht zur Citronensäure in derselben Beziehung, wie die Bernsteinsäure zur Aepfelsäure.

$C_{12}H_8O_{12}$ Tricarballylsäure, $C_8H_6O_8$ Bernsteinsäure,
$C_{12}H_8O_{14}$ Citronensäure, $C_8H_6O_{10}$ Aepfelsäure.

Diese Beziehung ist aber nicht nur eine formulirte, sondern eine innerliche, das lehrt die Darstellung der Tricarballylsäure aus Aconitsäure von Wichelhaus (Ann. d. Chem. u. Pharm. 132, 61), der für seine (nach Kekulé's Vorgang Carballylsäure genannte) Säure durchschnittlich dieselben Eigenschaften angiebt, wie der Vf.

Von diesem Gesichtspunkte aus versuchte der Vf. die Tricarballylsäure in Citronensäure zu verwandeln, indem er dieselbe in das Bromproduct überführen und dieses mit Silberoxyd und Wasser behandeln wollte, aber es war nicht möglich die gebromte Tricarballylsäure darzustellen, und nun will der Verf. umgekehrt versuchen, die Citronensäure in Tricarballylsäure zu verwandeln.

LVI.

Notizen.

1) Ueber Verbindungen des Phosphors mit Kupfer.

Die Versuche F. A. Abel's über diesen Gegenstand (Journ. Chem. Soc. [2] 3, Septbr. 1865, p. 249) erstreckten sich zunächst auf die Bestätigung der von H. Rose beschriebenen Verbindungen Cu_6P u. Cu_3P, während er die Verbindung Cu_2P in der Rothgluth nicht zu erhalten vermochte, da diese bei

dieser Temperatur in Cu_6P übergeht. Demnächst schmolz der Vf. Kupfer mit Phosphor in verschiedenen Proportionen zusammen und erhielt dabei in der Regel drei Schichten, deren Phosphorgehalt 12,05 p.C. in der oberen sehr krystallinischen, brüchigen, harten und weissen Schicht, 6,08 p.C. in der mittleren grauen feinkörnigen, sehr harten und brüchigen Schicht und 0,47 p.C. in der untersten äusserst zähen rothen Schicht betrug. Dabei war der Phosphor unter das im Erkalten begriffene Metall eingerührt, bis es zu erstarren begann.

Wenn aber Kupfer mit Phosphor geschmolzen und in Eisenformen ausgegossen wurde, so erhielt man sehr feinkörnige, dem Glockenmetall ähnelnde Gussstücke mit 3,9 — 4,7 p.C. Phosphorgehalt, die bald anliefen und nachher unter Zusatz von Kupfer zur Verminderung des Phosphorgehalts umgeschmolzen wurden.

Das Resultat aller dieser Versuche war:

1) dass schon $^1/_2$ p.C. Phosphor die Schmelzbarkeit des Kupfers bedeutend vermehrt, so dass es leicht fliesst und die Form füllt. Wenn diese aus Eisen ist, erhält man völlig gesunde dichte Gussstücke, ist sie aber aus Sand oder Lehm, so werden die Gussstücke porös und mangelhaft.

2) Auch die Zähigkeit des Kupfers wird durch $^1/_2$ p.C. Phosphor bedeutend erhöht, wenn man in Eisenformen giesst, und nimmt zu bis zu dem Betrag von 1,5 p.C. Phosphorgehalt. Darüber hinaus bei 2 — 2,5 p.C. Phosphor nimmt die Härte beträchtlich zu, nicht aber in gleicher Weise die Zähigkeit. Für praktische Anwendung, etwa zum Kanonengiessen, würde die Legirung von 1—$1^1/_2$ p.C. Phosphor die beste sein.

3) Zusatz von Eisen entzieht dem Phosphorkupfer den grössten Theil seines Phosphorgehalts und die Masse scheidet sich in eine obere dunkelgraue, brüchige, eisenreiche Schicht, die vorwaltend Eisen und Phosphor nebst etwas Kupfer und in eine untere Schicht, die vorwaltend Kupfer nebst etwas Eisen und wenig Phosphor enthält.

Die Legirung von Kupfer und Zinn, die früher als Kanonenmetall diente, jetzt zu verschiedenen anderen Gegenständen der Artillerie-Ausrüstung benutzt wird, nimmt durch Zusatz von Phosphor in Gleichmässigkeit und Widerstandsfähigkeit

beträchtlich zu, wenn sie in eiserne Formen gegossen wird, aber sie erschwert die Herstellung vollkommener Gussstücke durch ihr sehr beträchtliches Schwinden.

---

2) Ueber die Aldehyde der Butyl- und Propylsäure.

Die von Piria und Limpricht angegebene Methode, eine Säure in das entsprechende Aldehyd umzuwandeln (s. dies. Journ. **70**, 239 und **68**, 159) hat C. A. Michaelson (Compt. rend. t. **59**, p. 388) angewendet zur Darstellung des Butylsäurealdehyds. Der Versuch zeigte jedoch, dass bei trockener Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und buttersaurem Kalk neben diesem Aldehyd auch Propylsäurealdehyd entsteht.

Ein Gemenge von gleichen Aequivalenten beider Kalksalze wurde in Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand in einer kleinen Retorte erhitzt. Dabei geht schon bei ziemlich niedriger Temperatur eine Flüssigkeit über. Es wurde dann langsam bis zum Rothglühen erhitzt, wo die Destillation beendigt war. Während der Operation entweicht viel Gas. Das mit Bleioxyd, dann mit Chlorcalcium behandelte Product begann bei 62° zu sieden, bei 90° waren noch $^2/_3$ in der Retorte.

Propylsäurealdehyd, $\left.\begin{matrix}\text{C}_3\text{H}_5\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}$. Aus der zwischen 62° und 70° übergegangenen Flüssigkeit wurde durch mehrmalige Destillation ein zwischen 54° und 63° siedendes Product erhalten, dessen Analyse die Zahlen gab:

	Ber.	Gef.
C_3	62,07	62,34
H_6	10,37	10,68
O	—	—

Dampfdichte gefunden 2,03; berechnet 2,01. Um dieses Product mit dem damit isomeren und fast bei gleicher Temperatur siedenden Aceton zu unterscheiden, schmolz der Vf. dasselbe mit frisch gefälltem Silberoxyd und etwas Wasser in einer Röhre ein. Das Gemenge erhitzte sich etwas und schied einen Silberspiegel ab. Nach dem Erhitzen im Wasser-

bad wurde der Röhreninhalt in Wasser aufgenommen, filtrirt und zur Trockne verdampft. Das erhaltene Silbersalz hatte die Zusammensetzung des propionsauren. Gef. 59,48; ber. 59,66 p.C. Ag. Bei Bildung desselben war folgende Zersetzung eingetreten:

$$2C_3H_6O + 3Ag_2O = 2C_3H_5AgO_2 + H_2O + 4Ag.$$

Das Propylaldehyd ist löslich in Wasser und nimmt an der Luft rasch saure Reaction an. Spec. Gew. bei 0° gleich 0,8284.

Die vom Vf. zwischen 48° und 53° gesammelte Portion gab weniger Kohlenstoff als das Propylaldehyd erfordert. Die geringe Menge gestattete aber keine nähere Untersuchung.

Butylaldehyd, $\left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ H \end{matrix}\right\}$. Alle bei obigen Destillationen zwischen 65° und 90° übergegangenen Producte wurden von Neuem mit Bleioxyd behandelt. Nach mehreren Rectificationen ging der grösste Theil zwischen 73° und 77° über. Die Analyse desselben lieferte die Zahlen:

	Ber.	Gef.
C_4	66,66	66,36
H_3	11,11	11,05
O	—	—

Dampfdichte gef. 2,53; ber. 2,49.

Dieses Aldehyd ist viel weniger löslich in Wasser als das vorhergehende und geht an der Luft schnell in Buttersäure über. Das spec. Gew. ist 0,8341 bei 0°.

---

3) Ueber die Verbindungen des Chlorwasserstoff-Glycid mit den chlorirten und wasserfreien Säuren.

Das Chlorwasserstoff-Glycid oder Epichlorhydrin giebt nach Reboul durch Verbindung mit Wasser, Sauerstoff- oder Wasserstoffsäuren, mit den Alkoholen und den Aethern die Glycerinäther.

P. Truchot (Compt. rend. t. 61, p. 1170) vermuthete daher, dass dasselbe durch einfache Vereinigung mit den chlorirten und wasserfreien Säuren, die meistens noch unbekannten entsprechenden Glycerinäther nach folgenden Gleichungen geben wird:

$$\underbrace{\begin{matrix}C_3H_5\\Cl\end{matrix}\Big\}O}_{\text{Epichlorhydrin}} + \underbrace{\begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix}\Big\}}_{\text{Chlorbuttersäure}} = \underbrace{\begin{matrix}C_3H_5\\C_4H_7O\end{matrix}\Big\}O}_{\text{Butyrodichlorhydrin.}}\ Cl$$

$$\begin{matrix}C_3H_5\\Cl\end{matrix}\Big\}O + \underbrace{\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\Big\}O}_{\text{wasserfreie Buttersäure}} = \underbrace{\begin{matrix}C_3H_5\\(C_4H_7O)_2\end{matrix}\Big\}O_2}_{\text{Dibutyrochlorhydrin.}}\ Cl$$

Der Versuch bestätigte diess und lieferte folgende Verbindungen.

Acetodichlorhydrin, $\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_3O\\Cl_2\end{matrix}\Big\}O$. Wird Epichlorhydrin und Chloressigsäure gemischt und während 14 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen oder in verschlossener Röhre einige Stunden auf 100° erhitzt, so verbinden sie sich fast zu gleichen Aequivalenten. Durch 2 oder 3 fractionirte Destillationen erhält man ein bei 740 Mm. Druck zwischen 202° und 203° siedendes Product von 1,283 spec. Gew. bei 11°, welches obige Zusammensetzung hat.

Butyrodichlorhydrin, $\begin{matrix}C_3H_5\\C_4H_7O\\Cl_2\end{matrix}\Big\}O$, entsteht auf ähnliche Weise. Es ist ein klares Oel von ananasähnlichem Geruch und 1,194 spec. Gew. bei 11°. Siedepunkt 226—227° bei 738 Mm. Druck.

Valerodichlorhydrin, $\begin{matrix}C_3H_5\\C_5H_9O\\Cl_2\end{matrix}\Big\}O$. Die Mischung von Epichlorhydrin und Chlorvaleriansäure erhitzt sich beträchtlich. Bei zweistündigem Erhitzen auf 100° entsteht die neue Verbindung als klare Flüssigkeit; sie ist fast syrupartig, riecht ähnlich wie essigsaures Amyl, siedet bei 245° unter 737 Mm. Druck und hat bei 11° das spec. Gew. 1,149.

Benzodichlorhydrin entsteht nur in kleiner Menge beim Erhitzen eines Gemenges von Epichlorhydrin mit Chlorbenzoësäure auf 100°, dagegen reichlich, wenn während 4 Stunden auf 180° erwärmt wird. Bei der Destillation zersetzt sich dasselbe ehe das Thermometer 300° erreicht hat; in der Leere

aber, unter einem Druck von 4—5 Cm. Quecksilber destillirt es regelmässig bei 222°. Es ist eine ölige Flüssigkeit, die bei — 10° sehr zäh wird, beim Erwärmen aber sehr beweglich ist, riecht angenehm Benzoë ähnlich und hat bei 8° das spec. Gew. 1,441.

Ausser diesen Verbindungen entstehen aber durch Vereinigung von 1 Aeq. dieser chlorirten Säuren mit mehreren Aeq. Epichlorhydrin auch noch andere Verbindungen in kleiner Menge. Es sind diess Aether der Polyglycerinalkohole Lourenço's. Der Vf. ist mit ihrer Untersuchung noch beschäftigt.

Diacetochlorhydrin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_3O)_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$, entsteht bei 4stündigem Erhitzen von wasserfreier Essigsäure und Epichlorhydrin auf 180°. Es siedet bei 245° unter 740 Mm. Druck und hat bei 4° das spec. Gew. 1,243.

---

4) Ein neues Unterscheidungsmittel zwischen Traubenzucker und Rohrzucker

lehrt J. Nicklès (Compt. rend. t. 61, p. 1053) in dem Zweifach-Chlorkohlenstoff kennen, den man durch Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs mit Chlor und Wasserdampf erhält. Bringt man nämlich damit Rohrzucker einige Zeit lang bei höherer Temperatur zusammen, so beginnt der Zucker an einzelnen Stellen braun zu werden, bis schliesslich die ganze Masse ein theerähnliches Ansehen bekommt. Traubenzucker verändert sich unter diesen Umständen selbst in längerer Zeit nicht.

Die Wirkung dürfte wohl der Bildung einer geringen Menge Salzsäuregas zuzuschreiben sein, welche zwar hinreicht, um Rohrzucker zu schwärzen, den Traubenzucker aber, obgleich ihn concentrirte Salzsäure ebenfalls zersetzt, wegen des fehlenden Wassers unzersetzt lässt.

Obschon sich der Chlorkohlenstoff bei 98° noch nicht zersetzt, kann man doch auch annehmen, dass sich im vorliegenden Falle etwas Chlor bildet, welches unter Einwirkung auf die organische Substanz in Salzsäure übergeht, wonach diese

also nur ein secundäres Product und die Schwärzung schon vorhergängig wäre. Dass sich unter solchen Umständen Chlor entwickeln kann, geht aus folgendem Versuch hervor. Erhitzt man nämlich in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad einmal Traubenzucker mit Zweifach-Chlorkohlenstoff, sodann ebendamit Weinsäure, so ist nach fünfstündiger Einwirkung keine merkliche Veränderung eingetreten, erhitzt man jedoch Weinsäure und Traubenzucker zusammen mit Chlorkohlenstoff, so bräunt sich die Masse unter Aufblähen, und in der Röhre ist freies Chlor.

---

5) Das saure Zersetzungsproduct des bromglykolsauren Silberoxyds.

Der Säure, welche beim Kochen des bromglykolsauren Silberoxyds mit Wasser sich bildet, haben Perkin und Duppa (s. dies. Journ. 79, 114) die Formel $C_4H_4O_8$ zugetheilt, indem sie die Gleichung $C_4H_2BrAgO_6 + 2\dot{H} = C_4H_4O_8 + AgBr$ aufstellten.

Debus hegte bei dem Mangel an analytischen Belegen Zweifel über die Richtigkeit dieser Formel, weil bekanntlich gechlorte oder gebromte Verbindungen auch noch auf andere Weise ihr Halogen austauschen, und stellte desshalb über diesen Gegenstand eine besondere Untersuchung an (Journ. Chem. Soc. [2] 4, Januar 1866, p. 17).

Das Resultat derselben war, dass in der That die Zersetzung nicht nach obiger Gleichung, sondern nach folgender stattfindet: $C_4H_2AgBrO_6 = AgBr + C_4H_2O_6$. Der Vf. verfuhr in folgender Art: Die von Duppa ihm überlassene Bibromessigsäure wurde in das Kalksalz verwandelt und dieses mit Silbernitrat gefällt. Der kalt ausgewaschene Niederschlag wurde in siedendem Wasser zersetzt, das saure Filtrat mit Silberoxyd abgesättigt und wieder gekocht. Das saure Filtrat, mit Kalk neutralisirt, lieferte beim Verdampfen kleine Prismen, die in heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Sie stimmten völlig in Gestalt, Löslichkeit und Reactionen mit dem glyoxylsauren Kalk überein. Ihre wässerige Lösung gab mit Kalkwasser einen Niederschlag, der sich frisch dargestellt in Essigsäure löste, nach einiger Zeit oder bis 100° erhitzt nicht mehr.

Es ergiebt sich also, dass die aus dem bromglykolsauren Silberoxyd erhaltene Säure $C_4H_4O_6$ nicht nur isomer, sondern identisch ist mit der Glyoxylsäure.

---

6) Ueber das Tyrosin.

Obwohl bei Zersetzungen des Tyrosins bis jetzt noch keine Salicylsäure erhalten worden war, hat man doch neuerlich ziemlich allgemein sich dahin geneigt, das Tyrosin als Aethylamidsalicylsäure anzusehen, weil Derivate des Phenyls und Acetyls als Zersetzungsproducte resultirten. Und Schmitt und Nasse haben, wiewohl vergeblich, sogar durch Synthese des Tyrosins aus Salicylsäure jene Ansicht zu beweisen gesucht (s. dies. Journ. 96, 189).

Es hat sich nun L. Barth jetzt bemüht (Wien. Akad. Ber. 52, 162), aus Tyrosin Salicylsäure darzustellen, indem er dasselbe mit Kalihydrat vorsichtig schmolz, das Product mit Schwefelsäure zerlegte und die Lösung mit Aether schüttelte. Bei dem Zusatz von Schwefelsäure bemerkte man Geruch nach Essig und beim Verdunsten des Aethers erhielt man einen Rückstand, der aus heissem Wasser in langen Prismen krystallisirt und alle Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure besass. Die Identität dieser Säure wurde durch ihre Analyse, ihren Schmelzpunkt (208—210°), ihre Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Silber-Salze erhärtet.

Demnach wäre die Zersetzung des Tyrosins folgende:

$$C_{18}H_{11}NO_6 + 2\dot{H} + 2O = \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Paraoxybenzoës.}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + NH_3.$$

Damit steht in Uebereinstimmung der leichte Uebergang der Paraoxybenzoësäure in Phenylverbindungen und die Reaction der tyrosinschwefelsauren Salze mit Eisenoxydsalzen, welche auch von Seiten der Paraoxybenzoësäure stattfindet.

Aber im Widerspruch damit würde die einbasige Natur der Paraoxybenzoësäure sein, die man bis jetzt annimmt. Der Vf. hat sich indess davon überzeugt, dass auch sie, wie die Salicylsäure zweibasig ist, wofür er später die Beweise liefern wird. Und nun würde die rationelle Formel des Tyrosins die der Aethylamidparaoxybenzoësäure sein.

$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}O_6$ $\qquad$ $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\NHC_4H_5\end{matrix}\right\}O_6$

Amidparaoxybenzoësäure $\qquad$ Tyrosin

Die neuen Versuche zur Synthese des Tyrosins müssen also von der Paraoxybenzoësäure ausgehen.

---

7) Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriumäthyl.

Wenn in die Verbindung von Zinkäthyl mit Natriumäthyl (s. dies. Journ. 76, 359) Kohlenoxydgas eingeleitet wird, so färbt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, nahe bei 100° sofort schwarz. Wanklyn fand (Journ. Chem. Soc. [2] 4, Jan. 1866, p. 13), dass die Schwärzung nicht von ausgeschiedener Kohle, sondern von metallischem Zink herrühre, wahrscheinlich auch von Natrium (oder einer Legirung beider?). Das Gas wird absorbirt und dabei bildet sich eine ölartige Flüssigkeit, welche mit Wasser entfernt und durch Destillation in den ersten Antheilen des Destillats wieder gewonnen werden kann. Sie geht nach dem Trocknen grösstentheils bei 105° über und hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$

	Atomgew.	Ber.	Gef.	
C	60	69,77	68,55	68,83
H	10	11,63	12,31	12,47
O	16	18,60	19,14	18,70

Demnach ist die Zersetzung im obigen Fall diese

$$2.NaC_4H_5 + 2\dot{C} = Na_2 + C_2O_2(C_4H_5)_2,$$

und da Zinkäthyl allein durch Kohlenoxyd nicht zerlegt wird, so findet die Einwirkung des letztern auf das Natriumäthyl statt und das in Freiheit gesetzte Natrium zerlegt einen entsprechenden Antheil Zinkäthyl, wodurch die Abscheidung des Zinks sich erklärt.

Ob die ölige Flüssigkeit mit Propion $\left\{\begin{matrix}C_6H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ identisch sei, oder mit Amylenhydrat, wird der Vf. weiter untersuchen. Sowohl der Siedepunkt (105°), als die procentige Zusammensetzung liegen mitten inne zwischen dem Propion (Siedepunkt 101°) und dem Amylenhydrat (Siedepunkt 108°), und es wäre *wohl* möglich, dass bei Zusatz von Wasser zu der mit dem

Metall innig vermengten schwarzen öligen Masse eine Addition von Wasserstoff und die Bildung von $C_{10}H_{10}O_2$ stattgefunden haben könnte.

---

8) Ueber die in schmelzendem Stahl und Gusseisen enthaltenen Gase.

Bekanntlich entweichen aus geschmolzenem Eisen beim Giessen brennbare Gase, die man durch die Zersetzung des Wassers, welches sich stets in dem angewandten Formsand befindet, durch Berührung mit dem stark erhitzten Metall erklären zu können glaubte. Ausser dem Stahl und Eisen haben noch viele andere Körper, Silber, Bleiglätte, Metalloxyde, Schlacken u. s. w. dieselbe Eigenschaft, so dass man eine ziemliche Allgemeinheit derselben annehmen kann. L. Cailletet (Compt. rend. t. 61, p. 850) hat über diese Gase Versuche angestellt. Zum Auffangen der Gase bediente er sich eines gusseisernen conischen Gefässes, welches unten offen, oben aber mit einer engen kupfernen Röhre verbunden war. Dieser Apparat wurde in das eben aus dem Schmelzofen kommende Eisen eingesetzt, wobei sich das in das Gefäss tretende Eisen so weit abkühlte, dass es die eingeschlossenen Gase abgab. Diese wurden dann mittels des Kupferrohrs über Wasser oder Quecksilber aufgefangen.

Die Gasanalysen sind nach der Peligot'schen Methode ausgeführt.

Wie sehr die Gase in verschiedenen Eisensorten differiren, zeigen folgende Resultate:

	Graues englisches Gusseisen durch Coke erblasen	Schwach graues, nur mit Holz erblasenes Gusseisen
Wasserstoff	33,70	38,60
Kohlenoxyd	57,90	49,20
Stickstoff	8,40	12,20
	100,00	100,00

Ob die geringen Mengen Stickstoff aus dem Eisen oder aus der nicht vollständig zu entfernenden Luft stammten, liess sich nicht bestimmen.

Wegen der hohen Temperatur des geschmolzenen Stahls lässt sich das Verfahren bei diesem nicht anwenden, da das

Material des Gefässes schmelzen würde. Die beim Aufsaugen von der Mündung der Gussformen weg erhaltenen Gase waren zwar stets mit viel Luft gemischt, doch war beständig Wasserstoff und Kohlenoxyd vorhanden. Dass sich hierbei bei einer und derselben Stahlsorte keine übereinstimmenden Resultate erzielen liessen, ist wohl klar.

---

9) Ueber die Dichloressigsäure

theilt E. J. Maumené (Compt. rend. t. **61**, p. 953) Folgendes mit:

Die gechlorten Aldehyde wirken alle in der Art auf's Wasser, dass die Reaction mit den Endresultaten durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:

$$C_4H_3ClO_2 + 2HO = C_4H_4O_4 + HCl$$
$$C_4H_2Cl_2O_2 + 2HO = C_4H_3ClO_4 + HCl$$
$$\text{— — — — — — — — —}$$
$$C_4Cl_4O_2 + 2HO = C_4HCl_3 + HCl.$$

Bis jetzt fehlte in dieser Reihe das dritte Glied, dessen Resultat die von mir besprochene Dichloressigsäure sein müsste. Das Chloral, welches, statt sich mit 2 HO umzusetzen, nur ein Hydrat bildet, zeigt also hier eine in Folge von Isomerie eintretende Abweichung, wie sie in der organischen Chemie so häufig vorkommt. Nach des Vf. Affinitätstheorie gehen diese Isomeren in identische Körper über, sobald sie der gleichen chemischen Einwirkung unter Umständen unterliegen, die denen ihrer Bildung möglichst gleich sind, wie dies für viele Substanzen schon durch den Versuch bewiesen ist, und so kann auch das Chloral wenigstens in zwei Fällen Dichloressigsäure geben, nämlich:

1) Durch Behandeln des Hydrates $C_4HCl_3O_2, 2HO$ mit Silberoxyd bei der Temperatur des siedenden Aethers,

2) durch Destillation des rohen, mit feuchtem Chlor bereiteten Chlorals, wobei eine bei 85° zu sieden beginnende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,3 übergeht. Unterwirft man diese abermals der Destillation und fängt den bei 170° übergehenden Theil besonders auf, so erhält man fast reine Dichloressigsäure.

---

10) Manganbichlorid, -bibromid und -bijodid.

Man nimmt gewöhnlich an, dass bei Zersetzung des Mangansuperoxyds durch Salzsäure desswegen nur die Hälfte des in der Salzsäure vorhandenen Chlors entwickelt wird, weil kein Manganbichlorid existire.

Es ist J. Nicklès (Compt. rend. t. **60**, p. 479) jedoch gelungen, die Existenz des Manganbichlorids nachzuweisen, indem er Manganchlorür in Aether, Alkohol oder eine andere wasserfreie Flüssigkeit brachte, welche im Stande ist, die neue Verbindung aufzulösen und dann einen Strom trocknen Chlorgases hindurchleitete oder indem er trockenes Mangansuperoxyd bei Gegenwart einer der genannten Flüssigkeiten mit trocknem Salzsäuregas behandelte. Der letztere Weg ist der einfachere und giebt ein reineres Resultat.

Man schüttelt in einer Röhre ein wenig Mangansuperoxyd mit wasserfreiem Aether, der mit Salzsäuregas gesättigt ist; die entstehende schöne grüne Lösung enthält die neue Verbindung. Es eignet sich diese Reaction sehr gut zu einem Vorlesungsversuch. Sie gelingt namentlich dann gut, wenn man das Gefäss mit kaltem Wasser abkühlt. Um grössere Mengen des Bichlorids darzustellen, leitet man unter Abkühlung Salzsäuregas in ein Gemenge von Mangansuperoxyd und Aether.

Das Bichlorid ist grün, sehr veränderlich und verliert Chlorwasserstoffgas; es ist in allen Verhältnissen löslich in Aether, aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Phosphor entfärbt die Verbindung unter Bildung von Manganchlorür, ebenso verhalten sich Eisen- oder Zinkfeile, Antimon oder Schwefelantimon; letzteres entwickelt Schwefelwasserstoff. Schwefelblei giebt freien Schwefel, die Alkalijodüre geben Jod und die organischen Farbstoffe, wie Indigo, werden sofort zerstört. Auch Wasser zersetzt die neue Verbindung, weniger schnell bei Gegenwart von Salzsäure.

Die Analysen führten zur Formel: $MnCl_2 + 12(C_4H_5O) + 2HO$. Obwohl diese Verbindung löslich ist in wasserfreiem Aether, bildet sie doch nicht zwei bestimmte Schichten, wie es bei den von dem Vf. früher beschriebenen Aethylverbin-

dungen der Bromüre des Wismuth, Antimon und Arsen der Fall ist (s. dies. Journ. 83, 259 und 87, 235). Dennoch betrachtet der Vf. dieselbe als eine bestimmte Verbindung. Es kann dieselbe keine einfache Lösung von Manganbichlorid in Aether sein, denn wenn man Mangansuperoxyd mit Wasser behandelt, welches mit Salzsäuregas gesättigt ist, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche bei Gegenwart von wasserfreiem Aether grün wird und dann eine Verbindung enthält, welche der obigen ähnlich ist.

Das Manganbibromid entsteht auf ähnliche Weise wie die Chlorverbindung, ist aber noch weniger beständig als dieses. Es zersetzt sich leicht in Mn_2Br_3. Das Bijodid verhält sich ebenso. Auch diese Verbindungen sind mehr oder weniger dunkelgrün.

Dieselbe Farbe haben auch die Verbindungen, welche das Sesquioxyd Mn_2O_3 mit Chlorwasserstoff-, Brom- oder Jodwasserstoffgas, Aether oder einem wasserfreien Alkohol liefern. Die Aetherverbindungen scheinen beständiger zu sein als die Verbindungen mit einem Alkohol. Angewendet wurde zu den Versuchen die beim Glühen von kohlensaurem Manganoxydul zurückbleibende Verbindung Mn_3O_4.

Nach der Ansicht des Vfs. existiren jedenfalls auch die den Oxyden Ni_2O_3 und Co_2O_3 entsprechenden Chlorverbindungen. Auch das Sesquijodür Fe_2J_3, sowie das Pentachlorid $AsCl_5$ hat der Vf. dargestellt, ersteres ist sehr unbeständig. Den Körper $AsCl_5$ erhielt der Vf. in Verbindung mit Aether. Diese Verbindung ist sehr wenig beständig und geht leicht in die der arsenigen Säure entsprechende Verbindung über, da sie aber weniger dicht als diese ist und sich nicht damit mischt, so lässt sie sich durch einfache Decantation davon scheiden. Mit Wasser giebt sie augenblicklich Arsensäure.

---

11) Phosphorsaurer Kalk von Estramadura.

R. de Luna (Compt. rend. t. 61, p. 47) hat die bedeutenden Lager von phosphorsaurem Kalk, welche an der Eisenbahn liegen, die von Estramadura nach Portugal führt, einer genauen Besichtigung unterworfen. Die Lager finden sich

im kreidigen und ganz besonders reichlich in dem kieseligen Terrain.

Das Phosphat enthält keinen kohlensauren Kalk und zeigt eine fasrige Textur, was sehr wichtig ist in Bezug auf seine Zersetzung durch Schwefelsäure. Die Analysen von Proben drei verschiedener Fundorte gaben folgende Zahlen:

	Caceres	Caceres	Montanchez
In Salpetersäure unlöslich	21,05	47,02	85,03
Bei Rothgluth entweichendes Wasser .	3,00	1,33	10,35
Dreibasisch phosphorsaurer Kalk . .	72,10	50,10	2,40
Eisenoxyd, Kieselsäure und Verlust .	3,85	1,55	2,22
	100,00	100,00	100,00

12) Ueber das Vorkommen von Harnstoff in der Milch von Pflanzenfressern

theilt J. Lefort (Compt. rend. t. 62, p. 190) Folgendes mit: Es wurden 8 Liter Molken von völlig gesunden Kühen unter 100° eingedampft und der sich ausscheidende Käse- und Eiweissstoff von Zeit zu Zeit durch Filtriren getrennt. Nach Abscheidung des Milchzuckers, sowie der schwerlöslichen Salze wurde die Flüssigkeit in 85procentigen Alkohol gegossen und durch Erhitzen im Wasserbad der Harnstoff in dem wässrigen Alkohol gelöst. Die Flüssigkeit wurde filtrirt, das Filtrat im Sandbad zur Syrupsconsistenz eingedampft und dann mit concentrirter reiner Salpetersäure versetzt. Nach 24 Stunden fand sich ein reichlicher, aus salpetersaurem Harnstoff und salpetersaurem Kali bestehender Niederschlag vor, der in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt wieder eingedampft wurde. Starker Weingeist zog nun eine nicht unbedeutende Menge Harnstoff aus. Aus 8 Liter Molken, welche 10 Liter reiner Milch entsprechen, wurden 1,5 Grm. salpetersaurer Harnstoff erhalten.

13) Verschiedene Lichtfärbungen.

Herr Prof. Brücke hat der Wiener Akademie eine Arbeit vorgelegt, welche Dr. Memorsky im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführt hat. Professor Brücke hatte in einer früheren Sitzung nachgewiesen, dass das diffuse

Tageslicht nicht, wie man gewöhnlich glaubt, weiss ist, sondern ziemlich stark röthlich, in ähnlicher Weise wie das Gas- und Lampenlicht gelb ist. Dr. Memorsky hat sich nun die Aufgabe gestellt, die Qualität des Roth näher zu bestimmen und ausser dem Gas- und Lampenlicht noch einige andere Beleuchtungsmittel in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Er fand, dass das diffuse Tageslicht, wie es Mittags vom bedeckten Himmel her einfällt, in der Qualität seiner Farbe um $^1/_{72}$ des Farbenkreises vom äussersten Roth des Spectrums gegen Purpur hin abweicht.

Von Beleuchtungsflammen zeigten sich die des Leuchtgases, der Stearin- und Talgkerzen, der Oel- und Petroleumlampen und des Kienspahns sämmtlich gelb mit mehr oder weniger starker Neigung zum Rothgelb. Rein weiss erwies sich allein das elektrische Kohlenspitzenlicht. Das Licht des brennenden Magnesiums und das gewöhnlich für rein weiss gehaltene Licht, welches der in Sauerstoff verbrennende Phosphor verbreitet, wurde violett befunden. Diese Resultate wurden im Wesentlichen durch Spiegelungsversuche mit Hülfe einer Auswahl von farbigen Papieren erlangt.

Anz. d. Wien. Akad.

---

14) Quecksilber und Benzyl

erhielt Campisi (Compt. rend. t. 61, p. 861) nach einer nicht weiter beschriebenen Darstellungsweise als $Hg(C_7H_7)_2$ verbunden. Der Körper tritt in weissen, bei mehr als 200° schmelzenden Krystallen auf, löst sich in kaltem Alkohol wenig, etwas mehr in siedendem, leichter in Aether.

LVII.

Untersuchungen über die Verbindungen des Niobiums.

Von

Marignac.

(Arch. des scienc. phys. et natur. Jul. Août. 1865, Tom. 23; Janv. 1866, Tom. 24.)

Die wesentlichen Resultate, welche der Vf. früher über diesen Gegenstand (s. dies. Journ. 94, 304) mitgetheilt, giebt er in einer ausführlichen Abhandlung mit den analytischen Belegen und beträchtlichen Erweiterungen, die wir ihren Hauptzügen nach im Folgenden wieder geben.

Der Isomorphismus des Unterniobfluorürs, welches 3 At. Fluor enthält, mit den Zinn- und Titan-Fluoriden SnF_4 und TiF_4 einerseits und dem Wolframoxyfluorid $W\Theta_2F_2$ andererseits, hatte den Vf. zu der Annahme geführt, das Unterniobfluorür müsse zur Ergänzung des vierten Atoms Fluor irgend ein anderes Element enthalten und diess könne nur Sauerstoff sein, daher gab er demselben die Formel $Nb\Theta F_3$ und daraus folgte von selbst für die Unterniobsäure die Formel $Nb_2\Theta_5$.

Es kam also darauf an, in den bis jetzt als einfache Fluorüre angesehenen Verbindungen den Sauerstoffgehalt nachzuweisen, und diess gelang dem Vf. nach vielen fruchtlosen Versuchen in folgender Weise: wenn das als Unterniboxyfluorür-Kalium betrachtete Salz, $Nb\Theta F_3 + 2KF$, mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure behandelt wurde, so verwandelte es sich in ein wasserfreies Salz, welches beim Schmelzen mit Bleioxyd keinen Gewichtsverlust erlitt und die unzweifelhafte Zusammensetzung $2KF,NbF_5$ besass. Wenn dieses in Wasser gelöst wurde, so bildete sich das ursprüngliche Salz wieder und freie Fluorwasserstoffsäure.

Demnächst suchte der Verf. Aufklärung über die von v. Kobell angegebene Differenz zwischen der aus den Columbiten von Bodenmais und der aus anderen Niobmineralien ausgezogenen Säure.

Die ersten Versuche wurden mit einer aus grönländischem

Columbit von 5,36 spec. Gew. bereiteten Säure angestellt und deuteten durchaus nicht auf das Vorhandensein zweier bestimmter Säuren hin. Als dagegen später die Säure aus dem Columbit von Haddam (Connecticut) mit 5,85 spec. Gew. verarbeitet wurde, lieferte sie mit Fluorkalium ein in der Form von dem früheren ganz abweichendes Salz, welches viel weniger in Wasser löslich war und sich leicht trennen liess. Es war nichts anderes als Kalium-Tantalfluorid. Darauf zog der Vf. aus einem durch v. Kobell erhaltenen Columbit von Bodenmais mit 6,06 spec. Gew. die Säure aus und verwandelte sie in das Fluorsalz, wobei sich aus 60 Grm. derselben 38,44 reines Kaliumtantalfluorid und 59,40 Kalium-Unterniooxyfluorid ergaben, entsprechend also 35,4 p.C. Tantalsäure und 45,66 p.C. Unterniobsäure. Diess war derselbe Columbit, der zu H. Rose's ersten Versuchen gedient hatte. Somit war Hermann's Angabe über das Gemenge von Tantal- und Unter-Niobsäure in gewissen Mineralien, speciell im Bodenmaiser Columbit, gegründet. Und zwar unterscheidet sich die aus letzterem gewonnene Niobsäure, wenn sie von der begleitenden Tantalsäure befreit ist, in nichts von der Niobsäure anderer Niobmineralien.

In Bezug auf die erforderliche Aenderung der Namen hat sich der Vf. dahin entschieden, dass er die Unterniobsäure, wie sie in den Niobmineralien existirt, wieder Niobsäure nennt, welchen Namen ihr Rose ursprünglich zugetheilt hatte. Denn angenommen, es gebe zwei Säuren des Radicals Niobium, so ist jedenfalls die jetzt in Rede stehende die höhere Oxydationsstufe und kann daher den Namen Unterniobsäure durchaus nicht erhalten. Ob es überhaupt eine niobige Säure gebe, muss vorläufig dahin gestellt bleiben.

Die Formel der Niobsäure Nb_2O_5, welche durch zahlreiche Salze festgestellt ist, hat der Vf. durch eine neue Beobachtung auch mit der der Tantalsäure in Uebereinstimmung gefunden. Es zeigte sich nämlich bei der Analyse des aus den amerikanischen und bodenmaiser Columbiten gewonnenen Kaliumtantalfluorids der Fluorgehalt des Fluortantals $2^1/_2$mal so gross, als der des Fluorkaliums, also entsprechend der Zusammensetzung $2KF + Ta_2F_5$; daraus erwächst für die

Tantalsäure die Formel Ta_2O_5. Und so erklärt sich das wechselnde Verhältniss zwischen Tantal- und Niobsäure in den betreffenden Mineralien ohne Aenderung der Krystallform.

Die Aenderung in der Oxydationsstufe, welche Hermann beobachtete, indem er die aus den Columbiten gewonnene Säure mit Zink und Salzsäure reducirte und hernach mit saurem schwefelsauren Kali schmolz, konnte der Vf. nicht wahrnehmen. Seine Niobsäure entsprach in allen Stücken Hermann's niobiger Säure. Was die widersprechenden Angaben über die Blaufärbung der Niobsäure in Salzsäure mit Zink anlangt, so, meint der Vf., hänge es bei diesem Versuch von der Menge Salzsäure ab. Wenn man die sehr saure Flüssigkeit, welche Niobsäurehydrat mit Salzsäure giebt, auf ein Filter wirft, so wird das Filtrat durch Zink braun gefällt, löst man den Filterrückstand in Wasser auf, so wird diese Lösung durch Zink allmählich intensiv blau und klar, späterhin scheidet sich ein blauer Niederschlag aus, der alles Niob enthält. Sowohl der braune wie der blaue Niederschlag gehen durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali wieder in Niobsäure über.

Atomgewicht des Niobiums. Während die Zahlen Rose's (97,64) und Hermann's (104,82) für das Aequivalent des Niobs nicht zuverlässig sind, weil ersterer wahrscheinlich ein mit Chortantal vermischtes Chlorniob, letzterer verschiedene zum Theil complicirte Verbindungen von zweifelhafter Formel für die Ermittelung gewählt hatte, standen dem Vf. die sehr reinen durch äussere Merkmale wohl charakterisirten Fluorsalze zu Gebot, deren Analyse unschwer anzustellen war und ein sicheres Resultat verhiess. Denn durch Eindampfen mit Schwefelsäure bis zur Trockne und Wiederlösen in Wasser erhielt man schwefelsaures Kali und Niobsäure, beide scharf bestimmbar.

Trotz alledem haben sich Schwierigkeiten herausgestellt, welche bis jetzt das Aequivalent noch nicht völlig sicher erscheinen lassen. Als nämlich das Kalium-Niobiumoxyfluorid, dessen Analyse anfangs Zahlen zwischen 268 und 266 für das Niobsäureäquivalent lieferten, weiter umkrystallisirt wurde, verminderte sich in den späteren Antheilen jenes Aequivalent

schnell bis auf 250 und es zeigte sich dieses letzte Salz verschieden vom ersten in Löslichkeit und in der Eigenschaft, dass die bei der Zerlegung mittelst Schwefelsäure entstehende Säure merklich in dem schwefelsauren Kali sich löste und beim Verdampfen das letztere sich ausschied. Diese Säure war weder Zinn-, noch Titan-, noch Wolframsäure, aber der Vf. weiss noch nichts Genaueres über sie; er weiss auch nicht, ob sie nicht auch schon in den ersten Antheilen krystallisirten Salzes zu einem sehr kleinen Antheil enthalten war, ohne dass er es merkte. Vorläufig setzt er daher das Aequivalent der Niobsäure auf die höchste Zahl $Nb_2O_5 = 268$, folglich das des Niobiums auf $Nb = 94$.

Niobsäure, Nb_2O_5, synonym mit Rose's Unterniobsäure und Hermann's niobiger Säure.

In dem spec. Gew. derselben hat der Vf. keine erheblichen Schwankungen beobachtet. Wenn sie mit zweifach schwefelsauren Alkalien geschmolzen und zu starker Rothgluth erhitzt war, hatte sie immer ein spec. Gew. zwischen 4,37 und 4,46, mochte sie aus dem Columbit von Grönland oder Haddam oder von Bodenmais gewonnen sein. Durch fortgesetztes Rösten des Ammonium-Niobiumoxyfluorids bereitet, hatte sie ein spec. Gew. = 4,51—4,53. Diese Zahlen beziehen sich auf reine Niobsäure. Die weit höheren Zahlen Rose's verrathen die Beimengungen an Tantalsäure.

In eine andere höhere oder geringere Oxydationsstufe die Niobsäure zu verwandeln, wollte auf keine Weise gelingen, das niobsaure Kali bleibt unverändert, mag man es mit Salpeter oder mit Cyankalium schmelzen.

Niobsaures Kali. Die Angabe H. Rose's und Hermann's über die Unkrystallisirbarkeit des niobsauren Kalis fand der Vf. nicht bestätigt, denn es gelang ihm die Darstellung einer Verbindung in grossen Krystallen. Wenn das Product von der Schmelzung der Niobsäure mit ihrem 2—3fachen Gewicht an kohlensaurem Kali in Wasser gelöst und im Vacuo verdampft wurde, schieden sich grosse Prismen des 2- und 1gliedrigen Systems (Axenverhältniss $a : b : c = 0{,}7123 : 1 : 0{,}5563$; spitzer Winkel zwischen a und $c = 84°28'$) aus. Dieselben schmelzen in ihrem Krystallwasser zum Theil,

werden roth geglüht gelb, ohne zu schmelzen und beim Erkalten wieder farblos, lösen sich jedoch nicht mehr vollständig in Wasser. Bei 100° verlieren sie 14,5 p.C. und lösen sich wieder vollständig.

Die Zusammensetzung ist $4.K_2\Theta, 3.Nb_2\Theta_5, 4.H_2\Theta + 12$ Aq., in 100 Theilen:

	Atomgew.	Ber.	Gef.
$3.Nb_2\Theta_5$	804	54,77	53,88
$4.K_2\Theta$	376	25,61	25,32
$4.H_2\Theta$	72	—	4,50
12 Aq.	216	14,52	14,70

Wird dieses Salz in Wasser gelöst und langsam verdunstet, so erhält man Rhombenoctaëder mit Abstumpfung sämmtlicher Ecken (Axenverhältniss $a : b : c = 0{,}9584 : 1 : 0{,}7085$) von der Zusammensetzung $8.K_2\Theta, 7.Nb_2\Theta_5, 9.H_2\Theta + 23$ Aq. Diese Krystalle schiessen beim Umkrystallisiren wieder an, aber nicht mehr so schön, indem das Salz Neigung hat, übersättigte Lösungen zu bilden.

Ein neutrales Salz durch Einleiten von Kohlensäure in das eben erwähnte, liess sich nicht darstellen, wohl aber gelingt aus ihm die Bereitung eines anderen, recht schön krystallisirten Salzes, wenn man mit Ueberschuss von Kalilauge langsam concentrirt. Die schnell verwitternden rhombischen Krystalle (Axenverhältniss $a : b : c = 0{,}977 : 1 : 1{,}172$) haben die Zusammensetzung $3.K_2\Theta, 2.Nb_2\Theta_5, 6.H_2\Theta + 7$ Aq.

Wird die Auflösung eines Kalisalzes der Niobsäure mit natronhaltiger Kalilauge vermischt, so erhält man einen pulverigen, fast unlöslichen Niederschlag, der bei 110° getrocknet, aus $3.K_2\Theta, Na_2\Theta, 3.Nb_2\Theta_5 + 9.H_2\Theta$ besteht.

Ein saures Kalisalz von der Formel $K_2\Theta, 3.Nb_2\Theta_5, 5.H_2\Theta$ entsteht, wenn Kalium-Niobiumoxyfluorid mit kohlensaurem Kali gekocht wird. Das pulverige leichte Salz enthält fast alle gelöst gewesene Niobsäure und ist in Wasser fast unlöslich.

Mit Natron bildet die Niobsäure nur pulverige krystallinische Salze, die durch Waschen mit Wasser ihre Zusammensetzung fortwährend ändern.

Kalium-Nioboxyfluoride.

Durch Lösen des Niobsäurehydrats in Flusssäure und Zusatz von Fluorkalium gewinnt man nur Oxyfluoride, wenn

nicht die Krystallisation unter Anwesenheit concentrirter Flusssäure vor sich geht.

Der Vf. hat fünf solcher Salze dargestellt aus der Säure des Columbits von Grönland sowohl, wie des von Haddam und Bodenmais. Eins davon ist nur beständig und verändert sich nicht durch Umkrystallisiren, das ist das normale Salz $NbOF_3 + 2KF + H_2O$. Aus diesem gewinnt man die übrigen. H. Rose's Fluoniobate des Kaliums waren augenscheinlich nur Gemenge verschiedener Verbindungen und überdies wahrscheinlich durch Fluotantalat verunreinigt.

Eine bestimmte Nomenclatur dieser Verbindungen nach ihrer Zusammensetzung war zu schwierig und darum bezeichnet sie der Vf. nach ihrem äusseren Ansehen als blätteriges, würfliges, nadelförmiges, hexagonales und schief unsymmetrisches Salz.

Die Analyse dieser Verbindungen machte sich einfach so: man zersetzte sie mit Schwefelsäure, verjagte den Ueberschuss letzterer unter der Rothgluth und zog mit siedendem Wasser aus. Die Niobsäure hinterbleibt ganz unlöslich und leicht auszuwaschen und das Filtrat liefert das Kalisulfat. Die Bestimmung des Wassers kann durch Trocknen bei 150°—180° oder durch Glühen mit überschüssigem Bleioxyd bewerkstelligt werden, vorausgesetzt, dass das Salz keine freie Flusssäure enthält. Die Ermittelung des Fluors im Filtrat nach Ausfällung der Niobsäure mit Ammoniak oder salpetersaurem Quecksilberoxydul ist durchaus unzuverlässig, auch überflüssig.

1) *Das blätterige oder normale Salz,* $2.KF,NbOF_3 + H_2O$.

Aus reinem Wasser scheidet es sich in sehr winzigen Lamellen aus, die auf dem Filter perlglänzend ähnlich wie Talk aussehen. Mit ein wenig freier Flusssäure vermischt, setzt die Lösung kleine Tafeln des 2 und 1gliedrigen Systems ab, welche mit dem entsprechenden Fluotitanat und Oxyfluowolframiat isomorph sind (Axenverhältniss $a : b : c = 0{,}9943 : 1 : 0{,}9821$, spitzer Winkel o zwischen a und $c = 76° 14'$).

Das Salz verliert bei 100° fast sein ganzes Wasser und lässt sich ohne Gefahr bis 200° erhitzen; es löst sich dann *völlig* wieder in Wasser auf. Bei Rothgluth geschmolzen,

verliert es nur eine sehr kleine Wenigkeit eines sauren Gases. Die Analyse ergab nach obiger Formel berechnet

	Ber.	Gef.
Nb	31,23	31,12
K	25,91	25,92
O	5,32	—
F	31,56	31,72
Aq	5,98	5,87

2) *Das würflige Salz,* $3.KF,NbOF_3$.

Wenn man das vorige Salz mit überschüssigem Fluorkalium eindampft, so schiessen reine anscheinende Würfel an, die jedoch ihren optischen Eigenschaften zufolge weder dem regulären noch dem quadratischen System angehören. Sie verlieren bei 100° nichts und in der Rothgluth geschmolzen nur eine Spur an Gewicht. In heissem Wasser gelöst scheidet sich das Salz beim Erkalten nicht wieder ab, sondern liefert das erstere blätterige.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass die in den Formeln ähnlichen Salze $3.KF,ZrF_4$, ferner $3.NH_4F,SiF_4$ und $3.NH_4F,TiF_4$, das erste in regulären Octaëdern, das zweite in quadratischen Prismen, das dritte ebenso oder vielleicht in Würfeln krystallisiren.

3) *Das nadelförmige Salz,* $3.KF,NbOF_3,HF$.

Aus den Lösungen des blätterigen Salzes, wenn sie Ueberschuss an Fluorkalium und Flusssäure enthalten, scheidet sich das nadelförmige, bei langsamer Concentration in zierlichen schief rhombischen Prismen mit augitischen Paaren aus (Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}6279:1:0{,}4903$, Winkel $o = 86° 46'$), welche mit dem Kaliumzinnfluorid $3.KF,SnF_4,HF$ isomorph sind. Sie verlieren bei 100° nichts am Gewicht, in der Rothgluth aber 6 p.C., indem der Geruch nach Fluorwasserstoff sich stark bemerklich macht.

4) *Das hexagonale Salz,* $5.KF,3.NbOF_3,H_2O$.

Wird Niobsäure in Flusssäure gelöst und mit ungenügender Menge Fluorkalium vermischt, so krystallisirt zuerst Salz No. 1 und die Mutterlauge giebt nachher sechsseitige Prismen von 120°, welche jedoch nicht dem sechsgliedrigen, sondern dem schief rhombischen System angehören. Sie verlieren bei 100° ihr Wasser nicht vollständig und bei höherer Temperatur

Flusssäure, decrepitiren, schmelzen anfangs ziemlich leicht, darnach jedoch werden sie unschmelzbar, gelb und beim Erkalten wieder farblos.

5) Das *schief unsymmetrische Salz*, $4.KF,3.NbOF_3 + 2Aq$.

Es setzt sich aus den Mutterlaugen des vorigen bei vorwaltendem Niobfluorid ab. Die Krystalle sind meist gestreift und schwer bestimmbar, verlieren bei 100° Wasser nur theilweis, bei 180° aber vollständig.

Kaliumniobfluorid, $2.KF,NbF_5$.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung des blätterigen Oxyfluorids (s. oben) in heisser Fluorwasserstoffsäure beim Erkalten in kleinen glänzenden gerad rhombischen Prismen aus, welche bei 100° nichts verlieren, in viel höherer Temperatur sauren Dampf aushauchen und in Wasser gelöst, sich in das blätterige Oxyfluorid sich zerlegen.

Die Verbindungen des Nioboxyfluorids mit Fluornatrium scheinen in mehrfachen Verhältnissen zu existiren, aber sie krystallisiren undeutlich durch einander und lassen sich nicht von einander trennen.

Ammonium-Nioboxyfluoride.

Diese entsprechen im Allgemeinen den oben angeführten Kaliumverbindungen und scheinen auch in eben so grosser Anzahl zu existiren. Ihre Darstellung hat einige Uebelstände wegen der Neigung der Lösung zur Efflorescenz. Der Vf. zählt folgende auf.

1) Das *blätterige oder normale Salz*, $2.NH_4F,NbOF_3$.

Es bildet tafelförmige Krystalle des zweigliedrigen (2 und 1axigen) Systems mit vorherrschender Endfläche, isomorph mit dem Wolframsalze $2.NH_4F,WO_2F_2$, die bis 180° nichts an Gewicht verlieren. Langsam geröstet hinterlassen sie reine Niobsäure.

2) Das *hexaëdrische Salz*, $3.NH_4F,NbOF_3$.

Kleine zierliche Würfel oder Octaëder oder Würfel-Octaëder, isomorph mit dem Zirkonsalz $ZrF_4,3.NH_4F$: Verliert bei 100° nichts an Gewicht.

Es ist verglichen mit dem correspondirenden Kaliumsalz, ein neues Beispiel für Isomorphismus in zwei verschiedenen Krystallisationssystemen.

3) Das *hexagonale Salz*, $5.NH_4F,3.Nb\Theta F_3,H_2\Theta$.

Dieses Salz, welches bei Anwesenheit von überschüssigem Niobfluorid krystallisirt, gehört entschieden zum sechsgliedrigen System und besteht aus Combination eines sechsseitigen Prismas mit einer auf dessen Kanten aufgesetzten sechsflächigen sehr stumpfen Pyramide. Die Krystalle lassen sich nicht bei 100° unzersetzt entwässern.

4) Das *rectanguläre Salz*, $NH_4F,Nb\Theta F_3$.

Es bildet vierseitige rechtwinklige Prismen mit vierflächiger Zuspitzung, stets gestreift, und entsteht aus der Mutterlauge des vorhergehenden, wenn sehr reicher Ueberschuss von Fluorniob vorhanden ist. Bei 150° verlieren die Krystalle nichts am Gewicht.

Ammonium-Niob-Fluorid, $2.NH_4F,NbF_5$, konnte niemals isolirt erhalten werden, sondern nur in Verbindung mit $NH_4F,Nb\Theta F_3$ in kurzen schmalen Prismen von nicht näher bestimmbarer Form.

Zinkoxyniobfluorid, $ZnF_2,Nb\Theta F_3 + 6$ Aq.

Diese Verbindung scheidet sich unter den verschiedensten Bedingungen in Combinationen des sechsgliedrigen Systems (Prismen und Rhomboëder) aus, isomorph mit dem Fluosilicat, Fluostannat und Fluotitanat des Zinks. Die Krystalle werden erst bei 180° ganz wasserfrei, verlieren aber dabei auch schon etwas Flusssäure.

Kupferoxyniobfluorid, $CuF_2,Nb\Theta F_3 + 4$ Aq.

Es ist äusserst leicht löslich und krystallisirt erst aus syrupsdicker Lösung in schönen blauen glänzenden Krystallen, die leicht feucht werden. Die Prismen, mit andern Flächenpaaren des 2- und 1gliedrigen Systems combinirt, haben das Axenverhältniss $a : b : c = 0{,}7628 : 1 : 0{,}5640$ und den Winkel $o = 76° 40'$, daher bis auf einige Minuten dieselben Winkel wie das Fluotitanat und das Oxyfluowolframiat des Kupfers. Diese Beobachtungen bestätigen die durch die Krystallformen der Oxyfluowolframiate im Vf. hervorgerufene Ansicht von der Ersetzbarkeit des Fluors durch Sauerstoff als isomorpher Elemente.

Die Chloride des Niobiums.

Da, wie oben erwähnt, die oxydirenden und reducirenden Behandlungen der Niobsäure nicht den Erfolg haben, eine höhere oder niedere Säurestufe des Niobs zu gewinnen, so musste auf Rose's Ausgangspunkt, nämlich die Darstellung der beiden Chloride, zurückgegriffen werden, aber natürlich unter Anwendung einer von Tantalsäure völlig freien Niobsäure. Diese Arbeit war dem Vf. erspart, insofern schon H. Deville und Troost die Dampfdichte der beiden Chloride bestimmt hatten*). Sie fanden für beide solche Zahlen, die mit den damaligen Ansichten über die Zusammensetzung jener Verbindungen nicht im Einklang standen und liessen die Sache auf sich beruhen. Mit den jetzigen Annahmen des Vfs. aber stimmen jene Zahlen sehr wohl überein, wenn man das weisse (sogenannte Unterniob-) Chlorid als $NbOCl_3$ und das gelbe (sogenannte Pelop-, später Niob-) Chlorid als $NbCl_5$ betrachtet. Und dies hat der Vf. auch durch die Analyse des gelben Chlorids, wovon er eine Probe von Deville erhielt, sowie durch die Darstellung mehrerer anderer Verbindungen daraus genügend erhärtet.

Drei Analysen wurden mit dem gelben Chlorid angestellt:

1) Die durch Zusatz von Wasser entstandene trübe Flüssigkeit übersättigte man mit Ammoniak, erwärmte bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs und filtrirte die mit Salpetersäure schwach angesäuerte Flüssigkeit von der Niobsäure ab, indem im Filtrat das Chlor gefällt wurde. Das bei 200° getrocknete Chlorsilber löste sich fast ganz vollständig in Ammoniak. Die Säure wurde geglüht und gewogen.

2) Es wurde zu der wässrigen Trübung reine Flusssäure bis zur völligen Klarheit, hierauf Lösung von Fluorsilber zugesetzt und das vom Chlorsilber abgelaufene Filtrat nach Entfernung des überflüssigen Silbers eingedampft und der Rückstand geröstet und gewogen.

3) Ein letzter Antheil wurde wie in 1 zur Bestimmung des Chlors behandelt, die Niobsäure aber nicht geglüht, son-

*) Compt. rend. 12. Juin 1865; dies. Journ. 91, 65.

dern anderweitig zur Darstellung von Kaliumoxyfluoniobat verwandt.

Das Resultat dieser Analysen war:

				Ber. nach $NbCl_5$
Chlor . .	65,28	65,23	65,22	65,38
Niobsäure .	49,39	49,34		49,35

Demnach kann kein Zweifel über die Identität der Unterniobsäure und Niobsäure obwalten.

Man sieht nun auch ein, wie Rose in den Irrthum von der Existenz zweier Säurestufen verfallen konnte und wie schwer er zu erkennen sein würde, wenn man zur Untersuchung denselben Weg wie Rose einschlüge. Der ausgezeichnete Chemiker hatte gleich anfangs erkannt, dass im Bodenmaiser Columbit, eine von der Tantalsäure ganz verschiedene Säure, vorhanden sei (er nannte sie Niobsäure), welche er durch Zersetzung des weissen Chlorids mittelst Wasser erhielt. Aus dem gelben Chlorid, welches er aus der rohen Säure des Columbits darstellte, gewann er eine Säure, die zwar Aehnlichkeit mit der Tantalsäure, aber doch viel abweichende Eigenschaften von ihr und von der ersteren hatte. Das war ein Gemenge von Tantal- und Niobsäure. Als er nun später die aus dem weissen Chlorid abstammende Säure (welche fast völlig reine Niobsäure gewesen sein muss) vollständig in ein gelbes Chlorid (reines Niobchlorid) zu verwandeln gelernt hatte und dieses mit dem gelben Chlorid aus der rohen Säure (einem Gemisch aus Niobchlorid und Tantalchlorid) für identisch hielt, da begann das schwer aufzuklärende Missverständniss von der Existenz zweier Säurestufen desselben Radicals. Die Analysen Rose's lehren, dass sein Niobchlorid aus etwa 4 Th. reinem Niobchlorid und 3 Th. Tantalchlorid bestanden hat.

Nicht-Existenz des Ilmeniums.

Die neuesten Angaben Hermann's (s. dies. Journ. **95**, 65) haben den Vf. veranlasst, seine Niobsäure, die er aus den verschiedenen Columbiten erhalten hatte, darauf zu untersuchen, ob sie wirklich mit Ilmensäure verunreinigt sei. Er schlug daher den von Hermann angegebenen Weg zur Scheidung der Ilmensäure von der Niobsäure ein, die aus einem vielmal umkrystallisirten Oxyfluorid erhalten war und ein

spec. Gew. = 4,5 hatte. Nach dieser Dichte hätte sie wenigstens Hermann's Angaben zufolge über die Hälfte Ilmensäure enthalten müssen.

Die Niobsäure wurde demnach als Natronsalz gelöst, durch Salzsäure und Ammoniak wieder gefällt, das Hydrat abtropfen gelassen und noch feucht in der vorgeschriebenen Menge Salzsäure (von 1,175 spec. Gew.) gekocht, mit der vorgeschriebenen Quantität Wasser gelöst, mit schwefelsaurem Kali vermischt, mit Natronlauge neutralisirt und die ausgeschiedene, einmal gewaschene Säure mit der angegebenen Menge Salzsäure (von 1,09 spec. Gew.) und Wasser behandelt. Hierbei musste das Sulfat der Ilmensäure in Lösung gegangen sein und der Vf. fällte aus dieser Lösung statt mit Ammoniak, wie Hermann vorschreibt, durch überschüssiges Kalisulfat im Kochen die Ilmensäure, um das gleichzeitige Niederfallen anderer Oxyde, die aus den Reagentien, Filtern und Gefässen herrühren konnten, zu vermeiden. In der That enthielt die salzsaure Lösung eine Säure, die durch Kalisulfat niedergeschlagen wurde, aber sie war nichts anderes als ebenfalls Niobsäure, hatte 4,47 spec. Gew. und löste sich nicht gelb, sondern farblos in Salzsäure und Wasser, auch liess sie das Phosphorsalz in der oxydirenden Flamme ungefärbt.

Das Resultat in Bezug auf den ungelöst bleibenden Antheil und den in Lösung gegangenen ist aber sehr ungleich, je nachdem man entweder den durch Kalisulfat aus der salzsauren Lösung gefällten Niederschlag sich zuvor gut absetzen lässt oder ihn aufgerührt auf's Filter bringt.

Auf eine etwas andere Weise prüfte der Vf. die Säure in einer Anzahl Kalium-Oxyfluoride, die aus Columbiten von Bodenmais, Limoges, Haddam und Grönland, auch aus Euxenit bereitet, jedoch nur durch eine einzige Krystallisation vom Fluotantalat gereinigt waren. Die Salze wurden mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht, mit kochendem Wasser behandelt und lange ausgewaschen und dann mit Flusssäure zum grössten Theil gelöst. Das Ungelöste wurde abfiltrirt, das Filtrat mit etwas schwefelsaurem Ammoniak zur Syrupsdicke eingekocht, wieder mit Wasser vermischt und das dabei Ausgefallene abfiltrirt. Das Filtrat, wieder von Neuem wie vor-

her behandelt, gab einen neuen Niederschlag und so fort bis beim 8ten Verdünnen kein Niederschlag mehr erschien, dann wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und der dabei fallende gelbliche Niederschlag, nachdem er ausgewaschen war, mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht, mit kaltem Wasser gelöst und durch Kochen wieder abgeschieden, wobei er farblos ausfiel, während das Filtrat etwas Eisenoxyd enthielt.

Der erste unlösliche Rückstand von 5,02 spec. Gew. enthielt etwas Tantalsäure und Wolframsäure (welche sammt der Zinnsäure in stark flusssaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff schwer niedergeschlagen wird), das zweite Product von 4,75 spec. Gew. ebenfalls, das letzte hätte wegen seines Verhaltens gegen Ammoniaksulfat und Schwefelsäure gar keine Niobsäure enthalten sollen, aber da es viel Titansäure enthielt, welche die Löslichkeit der Niobsäure zu veranlassen pflegt, so fand sich auch von letzterer nicht wenig darin vor, wie das spec. Gew. = 4,37 schon erwarten liess. Die intermediären Producte schwankten in ihrer Dichte zwischen 4,42 und 4,56.

Es ist daher die Niobsäure der Columbite nur eine einzige, und zwar vom spec. Gew. = 4,5 circa. Die beiden von Hermann abgeschiedenen Producte von 5, resp. 3,8 spec. Gew. müssen Gemenge von schwereren (Tantalsäure) und leichteren (Titansäure) Körpern mit Niobsäure gewesen sein.

Trennung der Niob- von der Tantalsäure.

Die schon oben angedeutete Reinigungsmethode der Niobsäure von der Tantalsäure, welche sich auf die differente Löslichkeit ihrer Fluorsalze gründet, hält der Vf. auch für die einzige analytische Trennungsart, welche freilich keine ganz scharfen Resultate liefert. Sie hat aber dabei den Vorzug, dass die geschiedenen Verbindungen durch sehr wohl gekennzeichnete äussere Merkmale vor Verwechslung und Irrthum schützen.

Fluortantalkalium braucht 151—157 Th. mit Flusssäure angesäuertes Wasser, um bei gewöhnlicher Temperatur sich zu lösen; in reinem Wasser löst es sich unter Trübung.

Kaliumnioboxyfluorid löst sich in 12,5—13 Th. kalten Wassers.

Beide lösen sich viel leichter in heissem Wasser und krystallisiren, das Fluotantalat in feinen Nadeln, das Nioboxyfluorid in perlglänzenden Blättern, die getrocknet wie Talk fettig sich anfühlen.

Die Lösung des Tantalsalzes wird durch Galläpfelinfusum schwefelgelb, das Niobsalz zinnoberroth gefällt.

Die Analyse niobhaltiger Mineralien stellt der Vf. so an:

Die durch Aufschliessen mit Kalibisulfat gewonnenen Säurehydrate werden in Flusssäure gelöst, siedend mit anfangs ein wenig Fluorkalium eingedampft, bis Krystallisation eintritt. Die vom Kaliumfluortantal abgegossene Lauge wird von Neuem mit Fluorkalium vermischt und die Krystallisation so lange fortgesetzt, bis unter den nadelförmigen Krystallen blätterige zu bemerken sind, die man mit etwas Wasser löste. Das Tantalfluorkalium wird so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende durch Galläpfelinfusum nicht mehr roth fällt, und die Waschwässer vereinigt man mit den Mutterlaugen. Um die Niobsäure genau zu erhalten, wenn man sie nicht aus Differenz nach Abzug der Tantalsäure findet, müssen die letzten Mutterlaugen, in denen viel Chlorkalium neben dem Nioboxyfluorid ist, durch Schwefelsäure zerstört und die Niobsäure als solche abgeschieden werden.

Die an einer frühern Stelle dieses Aufsatzes (s. p. 452) angeführte Säure von unbekannter Natur hat sich schliesslich dennoch als Titansäure herausgestellt. Sie begleitet, so viel der Vf. beobachtet hat, alle niobhaltigen Mineralien und macht sich durch die geringere Löslichkeit ihres Kaliumfluorsalzes bemerklich, welches bei 20° C. 78 Th., bei 10° C. 110 Th., bei + 3° 150 Th. und bei 0° 177 Th. Wasser zu seiner Lösung erfordert. Eine Trennung der Titan- von der Niobsäure ist unausführbar, selbst nicht mit Hülfe der Fluorsalze.

Das häufige Vorkommen der Zinn-, Titan- und Wolframsäure in den Niobmineralien involvirt nicht eine isomorphe Vertretung jener Säuren und Niobsäure, sondern ist nur eine mechanische Beimengung und überdies, wie der Vf. manchmal nachzurechnen Gelegenheit hatte, nicht einmal mit gleichmässiger Vertheilung.

Analyse einiger niobhaltigen Mineralien.

Nicht um vollständige Analysen zu machen, sondern wesentlich um den relativen Gehalt an Tantal- und Niobsäure zu erfahren, hat der Vf. die ihm zugänglichen Niobmineralien aufgeschlossen. Dabei haben sich Hermann's und Blomstrand's Aussagen bestätigt, dass in allen Columbiten auch Tantalsäure und in allen Tantaliten auch Niobsäure vorkomme. Nach Abscheidung des Kaliumfluotantalats findet sich im Fluooxyniobat gewöhnlich noch etwas Fluotitanat, aber selten mehr als $^1/_{200}$.

Die Analyse eines schwedischen Tantalits gab die Zusammensetzung

Tantalsäure .	65,60
(titanhaltige) Niobsäure . .	10,88
Zinnsäure . .	6,10
Eisenoxydul .	8,95
Manganoxydul .	6,61
	98,14

Die nachstehende Uebersicht veranschaulicht die mit zunehmenden Tantalgehalt wachsende Dichte der Mineralien

		Spec. Gew.	p.C.-Gehalt an Tantalsäure
1)	Columbit von Grönland	5,36	3,3
2)	„ „ Acworth (New-Hampshire	5,65	15,8
3)	„ „ la Vilate bei Limoges . .	5,70	13,8
4)	„ „ Bodenmais (v. Kobell's Dianit)	5,74	13,4
5)	„ „ Haddam (Connecticut) . .	5,85	10 (?)
6)	„ „ Bodenmais	5,92	27,1
7)	„ „ Haddam	6,05	30,4
8)	„ „ Bodenmais	6,06	35,4
9)	„ „ Haddam	6,13	31,5
10)	„ „ Tantalit	7,03	65,6

Die Abweichungen in der Stufenleiter, welche besonders No. 5 zeigt, erklären sich aus der ungenauen Analyse, weil damals der Vf. die Anwesenheit von Tantalsäure noch nicht vermuthet hatte. Ausserdem mögen manchmal die höheren spec. Gew. nicht allein durch Tantalsäure, sondern auch durch grössere Mengen Zinnsäure veranlasst sein.

Jedenfalls weisen die Resultate des Vfs. den Isomorphis-

mus der Niob- und Tantalsäure nach und wenn darnach die Formeln beider congruent geschrieben werden, so kann man Tantalite und Columbite durch dieselbe Formel ausdrücken

$$\left.\begin{matrix}Fe_2O\\Mn_2O\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}Nb_2O_5\\Ta_2O_5\end{matrix}\right.$$

und die äussersten Grenzen in der procentigen Zusammensetzung sind alsdann

Tantalit		Aequiv.	Niobit		Aequiv.
Ta_2O_5	85,5	424	Nb_2O_5	78,8	268
Fe_2O	14,5	72	Fe_2O	21,2	72
	100,0			100,0	

Damit stimmen auch die bisher veröffentlichten Analysen aller dieser Mineralien überein, denn die Tantalite weisen 83—85,8 p.C. und die Niobite Grönlands (die relativ reinsten) 76—78 p.C. Säure auf, alle übrigen liegen mitten inne.

Ein Rückstand, der in Wöhler's Laboratorium bei der Verarbeitung grosser Mengen *Wolframs* von Zinnwald und Schlackenwald erhalten worden war, enthielt abgerechnet die Kieselsäure u. dgl. ein Gemisch von Metallsäuren, die der Vf. in Fluorsalze verwandelte, durch Krystallisation trennte und dabei auf 100 Th. des Gemisches erhielt

17,3 Tantalsäure
5,4 Titansäure
76,3 Niobsäure (noch titanhaltig).

Norwegischer *Euxenit* gab eine Säure, die (wie auch Blomstrand schon gefunden hat) wesentlich aus Niobsäure besteht, aber sehr kleine Beimengungen von Tantalsäure (nicht bestimmbar) und etwas grössere von Titansäure enthält. Die reine Niobsäure daraus hat das spec. Gew. 4,44, während Nordenskjöld dafür 4,18—4,33 angiebt, wahrscheinlich weil er nicht gehörig von Titansäure zu trennen verstand. Die bisherigen Methoden der Trennung sind in der That so ungenau, dass man auf Grund der jetzigen Analysen noch nicht einmal sagen kann, ob die relativen Mengen beider Säuren im Euxenit wirklich schwanken und welche approximative Grösse die etwaige Schwankung besitzt. Durch neue Versuche hat der Vf. die Trennung der Titan- von der Niobsäure zuverlässiger zu machen gesucht, indem er ihre Kaliumfluor-

salze successiv auskrystallisirte. Aber das Verfahren ist höchst umständlich und zeitraubend und dennoch nicht zuverlässig genug, wenn auch besser als das bisherige.

LVIII.

Beiträge zur Kenntniss der Schwefelcyanverbindungen.

Von

Otto Hermes.

Schwefelcyanverbindungen hat man bis jetzt nur in einigen Substanzen beobachtet. Treviranus bemerkte zuerst die Röthung der Eisenoxydsalze durch den menschlichen Speichel und Gmelin und Tiedemann zeigten, dass dieselbe von Schwefelcyan herrühre, was Pettenkofer später bestätigte.

Besnou hat in dem ammoniakalischen Gaswasser einen nicht unbedeutenden Gehalt an Schwefelcyanammonium nachgewiesen und endlich sind in dem Oele einiger Cruciferen Schwefelcyanverbindungen enthalten. Ich habe auch den Schweiss in der folgenden Weise einer Untersuchung auf Schwefelcyan unterzogen.

Der von der Stirn getröpfelte angesammelte Schweiss wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der weisse Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Einen Theil des mit Wasser vermischten alkoholischen Extractes behandelte ich nach Pettenkofer's Angabe mit Eisenchlorid und Ferridcyankalium und erhielt beim Erwärmen einen Niederschlag von Berlinerblau.

Zu einem anderen Theil fügte ich Eisenchlorid, wodurch die für Schwefelcyansalze charakteristische blutrothe Farbe hervorgerufen wurde und schüttelte mit Aether. Der sich oben absetzende Aether zeigte sich rothgefärbt. Aether ist, wie schon bekannt, für Schwefelcyaneisen ein vortreffliches Lösungsmittel, womit man dann noch Schwefelcyaneisen nachweisen kann, wenn die dunklere Farbe einen sicheren Anhalt nicht mehr bietet.

Ein dritter Versuch gründete sich auf Vogel's*) Versuch

*) Schweigger's Journ. 28, 30.

zur Unterscheidung der Schwefelblausäure von Mekonsäure. Die neutrale Goldchloridlösung entfärbt nämlich die Lösung von Schwefelcyaneisen gänzlich, während das mekonsaure Eisenoxyd die rothe Farbe beibehält. Der Versuch ergab, dass die durch Eisenchlorid erhaltene rothe Farbe auf Zusatz von Goldchlorid völlig verschwand, wobei sich ein hellgelber Niederschlag bildete.

Auch auf Zusatz von Salzsäure wird die mit Eisenchlorid erhaltene rothe Farbe des Schweisses nicht verändert, wie das stattfinden müsste, wenn dieselbe von essigsaurem oder ameisensaurem Eisenoxyd herrühren würde.

Es ist wohl aus all diesen Versuchen unzweifelhaft, dass im Schweiss des Menschen Schwefelcyan, wahrscheinlich an Natrium gebunden, enthalten ist.

Dieselben Versuche habe ich auch beim Speichel angestellt und gleiche Resultate erhalten.

Schwefelcyanwasserstoffsäure.

1) *Die wasserhaltige Schwefelcyanwasserstoffsäure.*

Die wässrige Schwefelcyanwasserstoffsäure, wie sie in den meisten Fällen zur Bereitung von Schwefelcyanmetallen angewandt worden ist, wurde durch Destillation von Schwefelcyankalium mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Porret, Vogel, Voelckel, Meitzendorff und Clasen haben diese Säure zu ihren Versuchen benutzt. Diese Methode der Darstellung ist indessen nicht zu empfehlen. Man erhält auf solche Weise nicht nur eine mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Cyanwasserstoff verunreinigte Schwefelcyanwasserstoffsäure, sondern auch eine ausserordentlich geringe Ausbeute in Folge der Zersetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäure. Man mag die den einfachen Atomgewichten des Schwefelcyankaliums und der Schwefelsäure entsprechende Menge oder mehr in concentrirter oder verdünnter Form anwenden, stets erhält man im Destiliat nur einen Theil der berechneten Menge an Säure. Bei einer Destilation, wobei sich im Destillat 29,5 Grm. an wasserfreier Schwefelcyanwasserstoffsäure finden musste, erhielt ich nur 2,9 Grm.; die Ausbeute betrug demnach *nur* 10 p.C. Wenn ich auch bei andern Destillationen gün-

stigere Resultate erzielte, so war doch das Destillat immer gleich unrein, auch habe ich niemals $^1/_3$ der der Berechnung nach zu erhaltenden Säure gewinnen können. Das Resultat wurde noch ungünstiger, als ich eine alkoholische Lösung von Schwefelcyanammonium mit durch Alkohol verdünnter Schwefelsäure destillirte. Ich erhielt ein saures, ausserordentlich widerlich riechendes Destillat, das grösstentheils aus in Alkohol gelöstem Schwefelcyanäther bestand. Bei allen Destillationen blieb in der Retorte neben schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd eine gelbe Substanz, welche von Meitzendorff*) und Clasen**) irrthümlicher Weise für das sogenannte Schwefelcyan gehalten wurde. Ich habe mich überzeugt, dass dieser gelbe Körper nicht sogenanntes Schwefelcyan ist, sondern Ueberschwefelblausäure, wie schon früher von Voelckel***) angegeben wurde.

Die Ueberschwefelblausäure entsteht durch die Einwirkung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsteinsäure etc. auf Schwefelcyankalium wie auf Schwefelcyanwasserstoffsäure, während das sogenannte Schwefelcyan durch oxydirende Substanzen, wie Chlor und Salpetersäure, erhalten wird. Die in der Retorte vorhandene gelbe Substanz wurde in heissem Alkohol gelöst und beim Erkalten die Ueberschwefelblausäure in schönen nadelförmigen Krystallen erhalten, deren Schwefelgehalt, wie durch die Analyse festgestellt wurde, mit der Formel C_2NHS_3 übereinstimmt. Mit der Vorlage bei den Destillationen brachte ich eine mit Kalilauge angefüllte zweite Vorlage in Verbindung. Da das Schwefelcyankalium ein neutral reagirendes Salz ist, so habe ich die Menge der wasserfreien Säure in dem Destillat durch Titriren vermittelst Normalkalilösung bestimmt, wonach 0,0472 Kalilösung 0,059 Schwefelcyanwasserstoffsäure entsprechen.

Die stärkste durch Destillation erhaltene Schwefelcyanwasserstoffsäure hat Porret†) beschrieben; sie hatte ein spec.

---

*) Pogg. Ann. **56**, 64.
) Dies. Journ. **96, 380.
***) Pogg. Ann. **58**, 138.
†) Philosoph. Transact. 1814.

Gew. von 1,022; Meitzendorff*) erhielt sie von 1,0082 und Clasen**) von 1,0013 spec. Gew.

Da über das spec. Gew. der wasserhaltigen Säure von verschiedener Concentration keine Angaben vorliegen, so würde es zweckmässiger gewesen sein, den Gehalt an wasserfreier Säure bestimmt zu haben. Man ist dann bei der Darstellung von Schwefelcyanmetallen leicht im Stande, die dazu nöthige Menge abzuwägen.

Die zu letzterem Zwecke angewandte Säure habe ich nicht durch Destillation, sondern durch Zersetzung von Schwefelcyanmetallen vermittelst Schwefelwasserstoff dargestellt und auf diese Weise eine durchaus reine und starke Säure erhalten. Am vortheilhaftesten ist die Zersetzung des Schwefelcyanquecksilbers durch Schwefelwasserstoff. Man vertheilt zu diesem Zwecke das Schwefelcyanquecksilber in Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas hinein, wobei das Gefäss, in dem das Quecksilbersalz enthalten ist, häufig umgeschüttelt werden muss. Die Zersetzung ist vollständig; man erhält genau die berechnete Menge an Schwefelcyanwasserstoffsäure. Den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff entfernt man durch vorsichtiges Hinzufügen von in Wasser vertheiltem Schwefelcyanquecksilber. Auf diese Weise ist es mir gelungen, eine reine Säure von 1,040 spec. Gew. bei 17°C. zu erhalten, die 12,7 p.C. an wasserfreier Säure enthielt. Dieselbe hatte eine stark saure Reaction und einen durchdringenden, der starken Essigsäure ähnlichen Geruch. Die Angaben von Porret und Vogel, dass die Schwefelcyanwasserstoffsäure wie die Blausäure giftig wirke, habe ich nicht bestätigt gefunden. Versuche, welche ich mit Kaninchen und Hunden angestellt, haben mich davon überzeugt. Die Salze der Schwefelcyanwasserstoffsäure wirken gleichfalls, wie Woehler und Frerichs***) bewiesen, nicht giftig, sondern scheinen nur die Thätigkeit des Rückenmarks herabzustimmen.

Die in der angegebenen Weise erhaltene Säure war farblos, färbte sich jedoch nach einigen Tagen selbst im dunklen

*) Pogg. Ann. 56, 64.
**) Dies. Journ. 96, 380.
***) Ann. d. Chem. 65, 342.

Raume gelblich von sich ausscheidender Ueberschwefelblausäure, die sich in nadelförmigen Krystallen absetzte. Eine wässrige Schwefelcyanwasserstoffsäure, welche 5 p.C. wasserfreier Säure enthielt, war noch nach Monaten farblos.

Bei der Darstellung der Schwefelcyanwasserstoffsäure aus Schwefelcyanquecksilber durch Schwefelwasserstoff erhielt ich das Schwefelquecksilber von rother Farbe. Dasselbe bildet sich nur dann, wenn man wenig Wasser zur Vertheilung des Quecksilbersalzes anwendet, so dass eine concentrirte Säure entsteht. Da mir die Thatsache, dass vermittelst Zersetzung eines Quecksilbersalzes durch Schwefelwasserstoff Schwefelquecksilber von rother Farbe entsteht, neu erschien, so stellte ich Versuche an, um die Mengenverhältnisse des Schwefelcyanquecksilbers zum Wasser zu bestimmen. Ich fand, dass bei Vertheilung von 1 Th. Schwefelcyanquecksilber in 5 Th. Wasser nach vollständiger Zersetzung durch Schwefelwasserstoff schon schwarzes Schwefelquecksilber resultirte, doch habe ich stets rothes Schwefelquecksilber erhalten, wenn das Verhältniss des Schwefelcyanquecksilbers zum Wasser wie 1 zu 3 oder noch geringer war.

Die Farbe des Schwefelquecksilbers war bald heller, bald dunkler roth; bei Anwendung von 600 Grm. Schwefelcyanquecksilber und 1625 Grm. Wasser wurde es von einer dem Goldschwefel ähnlichen Farbe erhalten. Längere Zeit den Sonnenstrahlen ausgesetzt, wird die rothe Modification schon in die schwarze übergeführt.

2) *Wasserfreie Schwefelcyanwasserstoffsäure.*

Dieselbe wurde zuerst von Woehler*) im Jahre 1821 erhalten, als er Schwefelcyanquecksilber, das er aus salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Schwefelcyankalium dargestellt, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzte.

Ich habe die wasserfreie Schwefelcyanwasserstoffsäure in ähnlicher Weise dargestellt. Das Schwefelwasserstoffgas wurde durch CaCl getrocknet, die ausgezogene Spitze der Schwefelcyanquecksilber enthaltenden Röhre mündete in eine Vorlage, welche mit einer zweiten kalihaltigen in Verbindung

*) Gilbert's Ann. 69, 271.

gebracht wurde. Das Schwefelcyanquecksilber*) erwärmte sich beim Hinüberleiten des Schwefelwasserstoffgases merklich, und nach kurzer Zeit sammelte sich in der ersten mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage eine in ätherartigen Tropfen herunterlaufende farblose Flüssigkeit, die sich sehr bald gelblich färbte. Die Flüssigkeit erstarrte zu einer krystallinischen Masse, welche schon durch die Wärme der Hand wieder flüssig wurde.

Ich habe viele Versuche angestellt, um eine grössere Menge der farblosen Säure zu erhalten, doch stets ohne Erfolg. Einige Tropfen der farblosen Flüssigkeit auf ein Uhrglas getröpfelt, verdunsteten sehr schnell und hinterliessen einen gelben schmierigen Rückstand, der immer zäher, harzartiger wurde und schliesslich eine feste gelbe Substanz bildete. Beim Verdunsten dieser geringen Menge bemerkte man schon in ziemlicher Entfernung einen ausserordentlich stechenden, der concentrirten Essigsäure ähnlichen Geruch, der in der Nähe unerträglich war. Bei den Versuchen mit grösseren Quantitäten Schwefelcyanquecksilber, womit ich eine Glaskugel angefüllt hatte, zersprang diese mit starker Explosion, nachdem einige Tropfen der wasserfreien Säure sich in der Vorlage angesammelt hatten. Das herausgeschleuderte Schwefelcyanquecksilber bildete in Folge seiner Zersetzung überall am Boden wurmartige Gestalten. Ich wiederholte diesen Versuch in derselben Weise noch einige Male und jedesmal erfolgte eine Explosion mit grosser Heftigkeit. Bei Anwendung von Schwefelcyansilber an Stelle des Quecksilbersalzes fand zwar keine Explosion statt, doch wurde ein günstigeres Resultat auch nicht erzielt. Indessen glaube ich aus meinen zahlreichen Versuchen schliessen zu können, dass die wasserfreie Schwefelcyanwasserstoffsäure nicht, wie angegeben, eine ölige, sondern eine ätherartige farblose Flüssigkeit ist, welche sich ausserordentlich schnell in eine gelbe ölartige Flüssigkeit umändert und dass diese, indem sie allmählich teigartig, dann immer zäher wird, nach 24 Stunden schon eine trockne, pomeranzengelbe Substanz bildet. Die erhaltenen Krystalle waren stets

*) S. Darstellung S. 477.

schon gelblich gefärbt, mithin schon in der Umsetzung begriffene Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Die gelbe feste Substanz, welche aus der wasserfreien Säure entsteht, stimmt in ihrem Verhalten durchaus nicht mit der durch Zersetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäure gebildeten Ueberschwefelblausäure überein.

Woehler hält dieselbe für identisch mit der durch Säuren aus Schwefelcyankalium erhaltenen geschwefelten Schwefelblausäure und ist der Meinung, dass die Schwefelcyanwasserstoffsäure sich in Cyanwasserstoff und die von ihm entdeckte geschwefelte Schwefelblausäure zersetze. Er bemerkt in Bezug auf den aus der wasserfreien Säure entstandenen Körper: „Auf welche Art auch dieser gelbe Körper enstanden ist, hat er ein gleiches Verhalten. Nur der durch Hydrothionsäure und Schwefelcyanquecksilber dargestellte zeigt einige Abweichungen, die aber nur davon herzurühren scheinen, dass noch Schwefelblausäure innig damit vermischt ist; denn je mehr man diese zu entfernen sucht, um so mehr wird er dem auf jede andere Art bereiteten gleich."

Obgleich Woehler damals noch die beiden von ihm entdeckten Verbindungen, das sogenannte Schwefelcyan und die Ueberschwefelblausäure, für gleiche Substanzen hielt, so ist ihm doch der Unterschied zwischen der erwähnten gelben Substanz und der Ueberschwefelblausäure nicht entgangen.

Auch Liebig*) hat diesen gelben Körper erhalten, als er Chlorwasserstoffgas über geschmolzenes Schwefelcyankalium leitete, und beschreibt denselben als „eine feste rothe Masse, die an feuchter Luft saure, Eisensalze rothfärbende Dämpfe verbreitet. Die Auflösung derselben in Weingeist ist roth, reagirt nicht sauer und besitzt einen knoblauchartigen Geruch. Durch diese Eigenschaft, die, wie es scheint, von einer Zersetzung begleitet ist, unterscheidet sich diese Substanz wesentlich von dem gelben pulverförmigen Schwefelcyan, das von Alkohol nicht aufgenommen wird. Aber auch in Wasser ist dieses Product löslich, beim Kochen wird davon eine beträchtliche Menge aufgenommen, indem das Wasser sehr sauer wird.

*) Pogg. Ann. 34, 577.

Beim ersten Erhitzen entsteht in dem Wasser ein Aufbrausen wie von Entwickelung einer gasförmigen Substanz, welches so lange anhält, als die Auflösung dauert; was hier weggeht, ist kein Gas, sondern Schwefelkohlenstoff, der selbst dann zum Vorschein kommt, wenn die feste Substanz zur Vertreibung des mechanisch anhängenden Schwefelkohlenstoffs vorher erhitzt worden war."

Ich habe diesen gelbrothen Körper auch auf andere Weise, wie eben beschrieben, erhalten, und zwar bildete sich derselbe auf eine höchst interessante Weise, die ich zufällig beobachtete, als ich mit der Untersuchung der bei der Bildung der Ueberschwefelblausäure sich entwickelnden Gase beschäftigt war. Zu dem Ende hatte ich eine Mischung von Schwefelsäure mit Schwefelcyanammonium in einen Kolben gebracht, in dem ich bald darauf ein auffallendes Knistern bemerkte, das dem beim Sieden von Fett entstehenden ähnlich war. Das Gefäss, fürchtete ich, müsste zerspringen, so stark wurden die Explosionen. Zugleich zeigten sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbe ölartige Tropfen, welche augenscheinlich diese Explosionen veranlassten. Ein in die Flüssigkeit gebrachtes Thermometer stieg auf 33° C. und fiel erst, nachdem diese Erscheinung ziemlich aufgehört hatte und aus den ölartigen Tropfen eine zusammenhängende gelbe Masse geworden war. Das von dem Kolben ausgehende Gasrohr war mit sternförmig vereinigten gelblichen nadelförmigen Krystallen bedeckt, die schon durch die Wärme der Hand flüssig wurden und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrten.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, diese interessante Erscheinung wieder zu erhalten, gelang es mir in der folgenden Weise:

50 Grm. einer bei 18° C gesättigten Schwefelcyanammoniumlösung wurden mit 150 C.C. Schwefelsäure von 1,480 spec. Gew. vermischt. Das Thermometer stieg auf 26° C. Die Flüssigkeit wurde roth, nach wenigen Minuten gelb, dann trübe. Auf der Oberfläche sammelten sich ölartige hell, dann dunkler gelb werdende Tropfen, die sich vermehrten und schliesslich eine ganze Schicht bildeten. Mit der Bildung dieses Körpers entstand ein lebhaftes Knistern, wie ich es vorhin beschrieben,

das besonders beim Schütteln des Gefässes ausserordentlich heftig wurde. Oelige Tropfen fielen zu Boden und stiegen zur Oberfläche. Das Thermometer stieg allmählich auf 47° C.

Die oberen Wandungen des Kolbens waren mit sternförmigen gelblichen Krystallen übersäet. Nach ungefähr einer Stunde hörten die immer langsamer aufeinanderfolgenden Explosionen gänzlich auf; die gelbe Schicht bildete eine zähe, nach sechs Stunden schon feste Kruste. In dem noch weichen Zustande aus dem Kolben herausgenommen, verbreitete diese Masse ausserordentlich stechende Dämpfe, liess sich zwischen den Fingern kneten, wobei sie zähe und klebrig wurde und sich nach kurzer Zeit zu einem Pulver zerreiben liess. An der Luft wurde die breiige Masse unter Verbreitung eines ausserordentlich stechenden Geruches nach Schwefelcyanwasserstoffsäure allmählich fest, und war aus ihr nach 12 Stunden eine feste glänzende porzellanartige Masse geworden. Einer von den zuerst sich bildenden hellgelben ölartigen Tropfen auf die Haut gebracht, verursachte in demselben Momente einen brennenden heftigen Schmerz, machte die Haut an dieser Stelle weiss, und es bildete sich eine Blase, welche sich mit wässriger Flüssigkeit füllte.

Ich war nicht darüber im Zweifel, dass ich es mit der wasserfreien Schwefelcyanwasserstoffsäure zu thun hätte, die ich bereits kennen gelernt. Dieselbe ölartige krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, derselbe stechende Geruch und gleiches Verhalten beim Uebergehen des flüssigen Körpers in den festen bezüglich seiner äusseren Eigenschaften.

Noch nach langer Aufbewahrung bildet sich beim Erwärmen dieser Substanz ein stechender Geruch nach Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Das eigenthümliche Verhalten der wasserfreien Schwefelcyanwasserstoffsäure erinnerte mich lebhaft an das Cyansäurehydrat. Man kann die Schwefelcyanwasserstoffsäure auch als Cyansäurehydrat betrachten, in dem 2 Atome Sauerstoff durch 2 Atome Schwefel ersetzt sind.

$$\underbrace{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O_2}_{\text{Typus}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\Big\}O_2}_{\text{Cyansäurehydrat}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\Big\}S_2}_{\text{Schwefelcyanwasserstoffsäure}}.$$

Um die auffallende Aehnlichkeit beider Substanzen zu bezeichnen, erwähne ich über das Verhalten des Cyansäurehydrats Folgendes:

„Es ist ein farbloses dünnes Liquidum, von höchst durchdringendem stechenden, der concentrirten Essigsäure ähnlichem Geruch.

Der kleinste Tropfen auf die Haut gebracht, erzeugt augenblicklich unter heftigen Schmerzen eine weisse Blase. Es scheint sehr flüchtig zu sein und sich mit andern Gasen lange gasförmig zu erhalten. Der Dampf reagirt stark sauer, reizt die Augen zu Thränen und verursacht auf der Haut heftiges Beissen; er lässt sich nicht entzünden. Die interessanteste Eigenschaft des Cyansäurehydrats ist die geringe Beständigkeit. Nimmt man die Vorlage, in welcher dasselbe verdichtet wurde, aus der Kältemischung, so trübt es sich milchig, sobald es auf die gewöhnliche Lufttemperatur kommt, fängt dann an zu kochen, verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend, und es entstehen nun in der breiartigen Masse Explosionen, wodurch dieselbe umhergeschleudert wird und man das Zerspringen des Gefässes befürchten muss. Als Rückstand bleibt eine trockne schneeweisse geruchlose Substanz, welche gleiche procentische Zusammensetzung mit dem Cyansäurehydrat hat, also nur in Folge einer Umsetzung der Atome entstanden ist. In der That tritt dabei kein anderer Körper auf. Bei 0° erfolgt die Umsetzung langsamer und ohne Explosionen, und das Umsetzungsproduct erscheint dann als eine harte, amorphe, porcellanartige Masse.

Liebig und Woehler nannten das Umsetzungsproduct zuerst unlösliche Cyanursäure, gaben ihm aber später den Namen Cyamelid HNC_2O_2. Beim Erhitzen in einer Retorte setzen sich die Atome von Neuem zu Cyansäurehydrat um, welches in die erkaltete Vorlage überdestillirt, so dass man also in kurzer Zeit Cyamelid in Cyansäurehydrat und dieses wieder in Cyamelid sich verwandeln sehen kann.“

Es liegt nach der Aehnlichkeit der Zusammensetzung und des Verhaltens beider Substanzen nahe, den aus der Schwefel-

*) S. Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie.

cyanwasserstoffsäure sich bildenden rothgelben amorphen Körper für eine dem Cyamelid entsprechende Schwefelverbindung anzusehen und müsste Cyamelid als HNC_2O_2 betrachtet, der neue Körper HNC_2S_2 sein.

Da es mir indessen noch nicht gelungen ist, die rothgelbe Substanz rein zu erhalten, habe ich auch die Analyse derselben nicht vorgenommen. Doch hoffe ich, da ich diesen Gegenstand weiter zu verfolgen gedenke, obige Vermuthung durch die Analyse bestätigt zu finden.

Interessant ist die Bildung der Schwefelcyanwasserstoffsäure aus Xanthogenamid, das beim Kochen mit Barythydrat in Weingeist und Schwefelcyanwasserstoffsäure zerfällt:

$$C_6H_7NO_2S_2 = C_4H_6O_2 + C_2NHS_2.$$

Schwefelcyanmetalle.

Die Schwefelcyanmetalle sind zum grossen Theil dargestellt und beschrieben worden. Ich habe bei der Darstellung derselben meist die kohlensauren Metalloxyde mit reiner Schwefelcyanwasserstoffsäure gesättigt, um die Entstehung der bei Anwendung von Schwefelcyankalium häufig sich bildenden Doppelverbindungen zu vermeiden.

Schwefelcyanlithion.

Kohlensaures Lithion wurde mit Schwefelcyanwasserstoffsäure in der Wärme gesättigt, die filtrirte neutrale Lösung auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis das Gewicht constant blieb. Ueber Schwefelsäure bildeten sich beim Erkalten lange in lamellenartigen Blättern anschiessende Krystalle, an denen eine bestimmte Form nicht zu erkennen war. Auch aus der alkoholischen Lösung konnten schön ausgebildete Krystalle nicht erhalten werden. Das Schwefelcyanlithion ist sehr leicht zerfliesslich.

Schwefelcyanberyllium.

Das Schwefelcyanberyllium wurde in derselben Weise dargestellt. Es krystallisirt noch schwieriger als das vorige Salz und ist ebenfalls in Alkohol löslich.

Schwefelcyanquecksilber.

Verbindungen des Quecksilbers mit dem Schwefelcyan sind zuerst von Porret*), später von Grotthuss, Woehler, Berzelius und Claus dargestellt. Ich habe die Angaben derselben indessen nicht in allen Punkten bestätigt gefunden.

a) Halb Schwefelcyanquecksilber. Quecksilbersulfocyanür.

Grotthuss**) nannte die Quecksilberverbindung, welche er erhielt, Quecksilberranthrazothionhydrat und giebt an, dass dasselbe nur dann sich bilde, wenn das Metall als Oxydul in einer Säure gelöst sei. Woehler***) stellte dieses Salz durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul vermittelst Schwefelcyankalium dar. Claus†) fügt hinzu, dass nur bei sehr verdünnten Lösungen das weisse Quecksilbersulfocyanür erhalten werden könne, während bei concentrirten Auflösungen der Niederschlag metallisches Quecksilber und Quecksilbersulfocyanid enthalte.

Ich habe einen weissen Niederschlag mit Quecksilberoxydulsalzen und Schwefelcyankalium oder Schwefelcyanwasserstoffsäure nicht oder doch nur dann erhalten können, wenn das salpetersaure Quecksilberoxydulsalz Oxyd enthielt oder die saure Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls erhitzt wurde, wodurch das Oxydul theilweise in Oxydsalz übergeführt war. Wird aber der auf letztere Weise erhaltene weisse Niederschlag mit einer Lösung von Chlorammonium oder Chlorkalium zusammengebracht, so erhält man einen grauen Rückstand von metallischem Quecksilber und eine Lösung von Quecksilbersulfocyanid; mit Kali bekommt er eine gelbe Farbe, was bei einem Oxydulsalz nicht der Fall ist. Es schien mir aus den angeführten Thatsachen hervorzugehen, dass der erhaltene Niederschlag metallisches Quecksilber mit Quecksilbersulfocyanid sei, und um mich zu überzeugen, ob nicht auf andere Weise ein Quecksilbersulfocyanür erhalten werden könne, stellte ich mir das kohlensaure Quecksilber-

*) Philosoph. Transact. 1814, p. 527.
**) Schweigger's Journ. 31, 56.
***) Gilbert's Ann. 69, 272.
†) Dies. Journ. 15, 401.

oxydul dar. Ich behandelte dieses mit Schwefelcyanwasserstoff, aber so kleine Mengen und so verdünnt ich auch die Säure anwandte, immer entstand ein Niederschlag von metallischem Quecksilber.

Es scheint mir mithin der Schluss gerechtfertigt zu sein dass ein dem Oxydulsalz entsprechendes Schwefelcyanquecksilber, ein Quecksilbersulfocyanür nicht existirt. Das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Schwefelcyanwasserstoffsäure oder die löslichen Schwefelcyanmetalle ist dem dieser Salze gegen Cyanwasserstoffsäure oder Cyankalium analog. Man erhält durch Vermischen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Schwefelcyanwasserstoffsäure Quecksilbersulfocyanid, metallisches Quecksilber und Wasser unter Ausscheidung von Salpetersäure:

$$Hg_2ONO_5 + C_2NHS_2 = Hg + HgC_2NS_2 + HO + NO_5$$

mit Schwefelcyankalium an Stelle des Wassers Kali

$$Hg_2ONO_5 + C_2NKS_2 = Hg + HgC_2NS_2 + KONO_5.$$

b) Schwefelcyanquecksilber. Quecksilbersulfocyanid.

Berzelius*) erhielt bei freiwilligem Verdunsten der mit Quecksilberoxyd gesättigten wässerigen Schwefelcyanwasserstoffsäure farblose, strahlig vereinigte Nadeln. Claus**) stellte eine Doppelverbindung von Quecksilbersulfocyanid mit Schwefelcyankalium dar.

Das amorphe Quecksilbersulfocyanid ist bis dahin meines Wissens noch nicht beschrieben und untersucht worden. Man erhält dasselbe, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit wässeriger Schwefelcyanwasserstoffsäure oder einer Lösung von Schwefelcyankalium zusammenbringt. Der gebildete weisse Niederschlag ist sowohl in einem Ueberschuss von salpetersaurem Quecksilberoxyd als auch im Schwefelcyankalium löslich, weshalb bei der Darstellung den Atomgewichten entsprechende Mengen genommen werden müssen. Der weisse Niederschlag giebt getrocknet ein zartes weisses, stark zum Niessen reizendes Pulver, das sich bei höherer Temperatur in Schwefelkohlenstoff, Mellon und

*) Schweigger's Journ. **31**, 56.

) Dies. Journ. **15, 407.

Schwefelquecksilber zersetzt. Das Quecksilbersulfocyanid ist in Wasser wenig löslich, löslicher in heissem Alkohol.

Zur Analyse wurde das Salz in Königswasser gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und die gebildete Schwefelsäure in dem in Wasser gelösten Rückstand durch Chlorbaryum bestimmt. Das in dem Filtrat enthaltene Quecksilber wurde als Schwefelquecksilber auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter bestimmt.

Von dem weissen pulverförmigen Quecksilbersulfocyanid wurden angewandt 1,9514 Grm. und erhielt ich an schwefelsaurem Baryt 2,8785 und an Schwefelquecksilber 1,4344 Grm. entsprechend 0,7165 Grm. Schwefelcyan oder 36,71 p.C. und 1,237 Quecksilber oder 63,39 p.C. Das erhaltene Resultat würde mit der Formel C_2NHgS_2 übereinstimmen, nach der in 100 Theilen enthalten sind:

	Ber.	Gef.
Quecksilber . .	63,29	63,39
Schwefelcyan .	36,71	36,71
	100,00	100,10

Behufs Feststellung der Temperatur, bei welcher die Zersetzung des Schwefelcyanquecksilbers stattfindet, wurden drei Glaskugeln, von denen in jeder circa 1 Grm. Schwefelcyanquecksilber enthalten war, mit einem Thermometer in einem Paraffinbade allmählich erwärmt. Das an drei verschiedenen Stellen des Paraffinbades befindliche Schwefelcyanquecksilber zersetzte sich gleichzeitig bei 165° C.

Das Schwefelcyanquecksilber ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser und Alkohol mehr; auch in Aether etwas löslich. Dagegen leicht in kalter Salzsäure, Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorbaryum etc., aus welchem Grunde auch aus Quecksilberchlorid und Schwefelcyanwasserstoff oder Schwefelcyankalium kein Niederschlag erhalten werden kann. Mit einem gleichen Gewichtstheile chlorsauren Kalis zusammengerieben, explodirt es heftig. Mischt man es vorsichtig mit 1 p.C. chlorsaurem Kali, so findet die Zersetzung schon bei 90° C. statt.

Mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, zersetzt sich das Schwefelcyanquecksilber unter Entwickelung von Schwefel-

cyanwasserstoffsäure und Bildung eines gelben amorphen Körpers. Derselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, damit gekocht wird er zersetzt in schwarzes Schwefelquecksilber und Chlorwasserstoffsäure, die von dem Wasser aufgenommen wird.

Das Schwefelcyanquecksilber ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich beim Erhitzen in wurmartigen Gestalten aufzublähen. Dieser Eigenschaft gedenkt schon Woehler 1821 bei Beschreibung des aus Quecksilberoxydulsalz und Schwefelcyankalium erhaltenen Niederschlages. Dieser ist indessen schwerer entzündlich, da er mit metallischem Quecksilber verunreinigt ist, während das reine Schwefelcyanquecksilber schon mit einem Streichholz entzündet werden kann und damit die Zersetzung desselben beginnt. Die Industrie hat sich in jüngster Zeit diese Eigenschaft des Schwefelcyanquecksilbers zu Nutze gemacht und dasselbe unter dem Namen *serpents de Pharaon*, Pharaoschlangen, als Spielerei auf den Markt gebracht. Diess Präparat war indessen meist grau gefärbt und enthielt bis zu 2 p.C. chlorsaures Kali, das die Entzündung und Fortpflanzung der Zersetzung durch die ganze Masse bedingte. Dasselbe ist natürlich für die Gesundheit in Folge der Entwickelung von Quecksilberdämpfen viel gefährlicher, als das reine Präparat, das bei der Verbrennung an der Luft zwar auch Quecksilberdämpfe, doch in sehr geringem Grade entwickelt.

Erwärmt man das Schwefelcyanquecksilber bei Abschluss der Luft auf 165° C., so zersetzt es sich unter starkem Aufblähen und sind die Zersetzungsproducte: Schwefelkohlenstoff, Mellon und Schwefelquecksilber nach folgender Gleichung:

$$4\,C_2NHgS_2 = 2\,CS_2 + 4\,HgS + C_6N_4.$$

An der Luft verbrennt es unter gleich grossem Aufblähen und Bildung secundärer Zersetzungsproducte mit bläulicher Flamme. Der Schwefelkohlenstoff verbrennt zu Kohlensäure und schwefliger Säure, wodurch die Hitze an der Oberfläche so gross wird, dass ein Theil des Schwefelquecksilbers sich in schweflige Säure und Dämpfe von metallischem Quecksilber zersetzt. Auch findet sich in geringem Maasse Cyan in den Verbrennungsproducten, das wohl nur durch theilweise Zer-

setzung des Mellons gebildet wird, welches beim Erhitzen in Cyan und Stickstoff zerfällt.

Krystallisirtes Schwefelcyanquecksilber.

Man kann das Quecksilbersulfocyanid aus seinen Lösungen in heissem Wasser und Alkohol beim Erkalten krystallisirt erhalten, ebenso durch Sättigen von Quecksilberoxyd mit heisser Schwefelcyanwasserstoffsäure, wobei es sich beim Erkalten bildet. Die beste Methode der Darstellung ist die Auflösung des amorphen Salzes in kochendem Alkohol, der am meisten löst und aus welcher Lösung sich beim Erkalten das Quecksilbersulfocyanid in farblosen, strahlig vereinigten nadelförmigen Krystallen ausscheidet.

Die Krystalle sind nicht zerfliesslich, enthalten kein Wasser und zersetzen sich wie das amorphe Salz bei 165°, mit dem sie in ihrem Verhalten durchaus übereinstimmen. Die Analyse dieser Krystalle, welche wie die des amorphen Salzes ausgeführt wurde, ergab für selbige die Formel des amorphen Quecksilbersulfocyanids = C_2NHgS_2.

c) *Schwefelcyanquecksilber-Schwefelcyanwasserstoff.*

Die Lösung des Quecksilbersulfocyanids in Schwefelcyanwasserstoffsäure über Schwefelsäure verdunstet, giebt gelb gefärbte nadelförmige Krystalle. Beim Erhitzen zersetzen sie sich, ebenfalls unter Aufblähen, das nur in geringerem Grade stattfindet wie beim Quecksilbersulfocyanid. Bei 100° getrocknet wurden sie dunkler, etwas grünlich und glänzend gefärbt.

0,231 Grm. dieser Krystalle lieferten

Schwefelquecksilber 0,1228 und
schwefelsauren Baryt 0,512

gleich 0,1050 Quecksilber und 0,127 Schwefelcyan.

In 100 Theilen der Krystalle sind demnach, die Formel derselben $C_2NHgS_2 + C_2NHS_2$ angenommen, enthalten

	Ber.	Gef.
Quecksilber . .	46,08	45,45
Schwefelcyan .	53,46	54,97
	99,54	100,42

Es sind daher die auf obige Weise erhaltenen Krystalle zusammengesetzt aus 1 Atom Schwefelcyanquecksilber und 1 Atom Schwefelcyanwasserstoffsäure $C_2NHgS_2 + C_2NHS_2$.

In dieser Verbindung kann der Wasserstoff wiederum durch Metalle vertreten werden, wie z. B. auch schon von Claus die Doppelverbindung von Schwefelcyanquecksilber und Schwefelcyankalium und von Cleve die mit Kobalt, Eisen, Zink und Nickel dargestellt worden sind.

Schwefelcyanthallium.

Thallium wurde zur Darstellung der Schwefelcyanververbindung in verdünnter Schwefelsäure gelöst; die Lösung des schwefelsauren Thalliumoxyduls mit kohlensaurem Baryt zersetzt, was leicht in der Wärme geschieht, und das kohlensaures Thalliumoxydul enthaltende Filtrat mit wässeriger Schwefelcyanwasserstoffsäure versetzt. Sofort bildete sich ein weisser amorpher Niederschlag, der sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit löste und beim Erkalten in dünnen glänzenden Blättchen krystallisirte. Die Analyse dieser Krystalle ergab die Zusammensetzung C_2NTlS_2, welche mit der der von Kuhlmann*) untersuchten aus kohlensaurem Thalliumoxydul und Schwefelcyankalium erhaltenen Krystalle übereinstimmt.

Die Krystalle sind nicht zerfliesslich, in kaltem Wasser sehr wenig löslich, löslicher in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen schmilzt das Schwefelcyanthallium, bevor es sich zersetzt.

Ueberschwefelblausäure. Xanthanwasserstoffsäure.

Voelckel giebt an, dass man, um diese Verbindung zu erhalten, die kalt gesättigte wässerige Lösung von Schwefelcyankalium mit dem 6 bis 8fachen Volumen concentrirter Salzsäure mischen soll. Die bald entstehenden Nadeln der Ueberschwefelblausäure werden nach 24 Stunden gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen.

In kürzerer Zeit erhält man diese Verbindung, wenn man das Schwefelcyankalium oder Ammonium mittelst Schwefelsäure zersetzt. Man mischt eine mit dem gleichen Gewichte Wasser gemachte Auflösung von Schwefelcyanammonium mit dem dreifachen Volumen Schwefelsäure von 1,340 spec. Gew. Die Mischung wird roth, dann gelb und trübe, und

*) Dies. Journ. 88, 175.

nach einigen Stunden sammelt man die gelben nadelförmigen Krystalle der Ueberschwefelblausäure auf einem Filter und wäscht sie mit Wasser ab. Dann löst man sie in kochendem Wasser und erhält die Säure beim Erkalten in schönen gelben Nadeln. Dieselben sind in kaltem Wasser kaum löslich, aber löslicher in kochendem.

Von letzterem gehören zur Lösung eines Theils der Säure 420 Theile. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dem Schwefelcyaneisen in verdünnten Lösungen ähnliche, nur heller rothe Farbe. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man auf Zusatz der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag von Ueberschwefelcyan- oder Xanthansilber, der sich nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak unter Bildung von Schwefelsilber zersetzt.

Die vorstehende Arbeit wurde grösstentheils in dem unter der Leitung des Herrn Dr. Finkener stehenden chemischen Laboratorium der Königl. Bergakademie zu Berlin ausgeführt.

LIX.

Ueber Schwefelverbindungen.

Von

F. Pelouze.

(Compt. rend. t. **62**, 108.)

I. Die Wirkung der löslichen Sulfide auf Kalk- und Magnesiasalze.

Gewöhnlich nimmt man an, dass Schwefelammonium in Kalk- und Magnesiasalzen keinen Niederschlag hervorbringe. Diess ist nun allerdings richtig, doch geht man zu weit, wenn man den Schwefelnatrium und -Kaliumverbindungen ebensowenig Wirkung zuschreibt, da hierfür keineswegs Versuche zur Bestätigung vorliegen. Es ist diess ein Fehler, der sich in fast allen Lehrbüchern der Chemie vorfindet.

Zu meinen Versuchen darüber habe ich hauptsächlich Schwefelnatrium verwandt, das Kaliumsulfid liefert jedoch *ganz* ähnliche Resultate.

Um ganz reine Reactionen zu erhalten, darf das Schwefelnatrium kein freies Alkali enthalten, man stellt es daher durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlauge und wiederholtes Waschen und Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle dar. Das so erhaltene einfach Schwefelnatrium ist vollkommen farblos und rein.

Chlorcalcium oder essigsaurer Kalk, in 600 Th. Wasser gelöst, giebt mit Schwefelnatrium einen deutlichen weissen Niederschlag, den man sogar bei noch grösserer Wassermenge besonders durch Kochen erhält. Auch Gypslösung giebt eine deutliche Trübung.

Bei überschüssigem Kalk bildet sich kein Niederschlag oder der entstandene löst sich wenigstens gleich wieder auf, was den oben erwähnten Irrthum theilweise erklärbar macht.

Die zuerst angenommene Meinung, der Niederschlag sei durch Wechselzersetzung entstanden und bestehe aus Schwefelcalcium, erwies sich als irrthümlich, indem der Niederschlag einfach aus Kalkhydrat bestand. In concentrirten Lösungen von Kalksalzen bildet sich auf Zusatz von Schwefelnatrium ein starker weisser Niederschlag und in der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich durch oxalsaures Ammon nur noch ein geringer Kalkgehalt nachweisen, während die Waschwässer einen grösseren Gehalt davon zeigen. Der ausgewaschene Rückstand ist leicht als Kalkhydrat zu erkennen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit enthält Schwefelwasserstoffschwefelnatrium, welches auf Zusatz von Manganchlorür unter heftigem Aufbrausen Schwefelwasserstoff abgiebt und Schwefelmangan bildet.

Kalksalze zersetzen sich also mit einfach Schwefelalkalien zu Kalkhydrat unter Bildung von Schwefelalkalisulfhydrat nach der Gleichung:

$$CaO,A + 2NaS + 2HO = CaO,HO + NaO,A + NaS,HS.$$

Die Magnesiasalze werden durch überschüssiges Schwefelnatrium sowohl in stärkerer als schwächerer Lösung vollkommen zersetzt, der entstehende Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Magnesiasalzes. Reines krystallisirtes Chlormagnesium giebt, selbst wenn es in dem 6000fachen Gewicht

Wasser gelöst ist, noch einen vollkommen deutlichen Niederschlag auf Zusatz von Schwefelnatrium. Der Vorgang ist ganz derselbe wie beim Kalk, aber wegen der Unlöslichkeit der Magnesia viel deutlicher.

Das Gemisch von Kalk- oder Magnesiahydrat mit den Schwefelverbindungen kann längere Zeit ohne wesentliche Veränderung gekocht werden. Hierbei fand sich, dass die Sulfhydrate der Schwefelalkalien viel mehr und längere Hitze aushalten, als gewöhnlich angenommen wird, jedoch gehen sie nach und nach in Monosulfide über.

Besonders interessant ist hierbei noch der Umstand, dass in demselben Lösungsmittel eine starke Base wie der Kalk und ein saures Salz neben einander bei höherer Temperatur existiren können. Die Gleichung, nach welcher die Zersetzung bei den Magnesiasalzen vor sich geht, ist der obigen der Kalksalze völlig analog.

Die Sulfhydrate des Schwefelkaliums und -Natriums zersetzen in der Kälte Kalk- und Magnesiasalze nicht, bei höherer Temperatur liefern sie, in Folge ihrer Umwandlung in einfache Sulfide einen Niederschlag.

Die Schwefelammoniumverbindungen sind auf Kalk- und Magnesiasalze in der Kälte sowohl als in der Wärme ohne Einfluss.

Mit Thonerde- und Beryllerdesalzen geben die Sulfide unter Schwefelwasserstoffentwicklung Niederschläge von Thonerde- und Beryllerdehydrat. Sind die Salze im Ueberschuss vorhanden, so bleiben nur noch Spuren Schwefelwasserstoff zurück.

II. Sulfide und Sulfhydrate des Calciums und Magnesiums.

Das Schwefelcalcium zersetzt sich nach H. Rose in Wasser, ob die Zersetzung rasch und in welchem Maasse sie vor sich geht, ist aber nicht gesagt, nach anderen Mittheilungen ist es fast unlöslich in Wasser, indem nach Scheurer-Kestner nicht weniger als 12500 Theile kalten Wassers zur Lösung nöthig wären.

Versuche ergaben denn auch eine sehr geringe Löslichkeit, da 1 Liter Wasser nach kurzer Berührung mit Schwefel*calcium* nicht mehr als 300—500 Mgrm. Rückstand gab.

Diess stimmt in Betreff der Schwerlöslichkeit mit den Scheurer-Kestner'schen Angaben, aber bald ergab sich, dass bei längerer Einwirkung, besonders in der Wärme, die Löslichkeit bedeutender wird. Hierbei bestätigte sich die Angabe H. Rose's, denn das Schwefelcalcium wird nicht als solches gelöst, sondern erst zu Kalk und Schwefelcalciumsulfhydrat zerlegt. Bei längerem Kochen von Schwefelcalcium mit Wasser entweicht Schwefelwasserstoff, das Filtrat riecht ebenfalls stark danach, besonders auf Zusatz von Mangansalzen. In der Lösung lässt sich Kalk nachweisen, oft bis zu mehreren Procenten des angewendeten Wassers. Der von der Behandlung mit Wasser bleibende Rückstand besteht theils aus unzersetztem Schwefelcalcium, theils aus Aetzkalk, indem er Soda bei längerem Digeriren bei 50 ° kaustisch macht. Die durch Kochen des Schwefelcalciums mit Wasser erhaltene Lösung zersetzt sich nach und nach, indem besonders beim Eindampfen zur Trockne sich bedeutende Mengen Schwefelwasserstoff entwickeln. In diesem Rückstand befindet sich nach dem Auswaschen kein Sulfid mehr, er besteht nur aus Aetzkalk. Kaltes Wasser wirkt, natürlich in vermindertem Grade, ebenso wie kochendes. Nach mehrtägiger Einwirkung hatte 1 Liter Wasser 1 — 1,5 Grm. Schwefelcalciumsulfhydrat gelöst und brauchte zur Sättigung 10—14 C.C. Normalschwefelsäure.

Durch Berührung mit Kalk geht das Sulfhydrat nicht in Sulfid über, es bildet sich also auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch nur Sulfhydrat, und zwar nur in ungefährem Betrage von 70 Grm. im Liter, alsdann hört die Absorption des Gases auf. Es ist diess der einfachste Weg zur Darstellung von reinem Schwefelcalciumsulfhydrat. Kalkwasser und eine Lösung von Kalksaccharat verhalten sich ebenso. Gelöschter Kalk mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt an Wasser ebenfalls nur Sulfhydrat ab, während der Rückstand reiner Kalk ist. Kohlensaurer Kalk, sowie durch Glühen mit Kohle dargestelltes Schwefelcalcium geben mit Wasser angerührt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in gleicher Weise Sulfhydrat, obgleich ersterer nur in geringer Menge.

Das Schwefelmagnesium ist gleich dem Schwefelcalcium noch wenig gekannt. Berthier hatte angegeben zur Darstellung desselben schwefelsaure Magnesia in mit Kohle ausgefütterten Tiegeln heftig zu glühen. Ist indess hierbei die Kohle im Ueberschuss und mit dem Sulfat gemengt, so entweicht der Schwefel und Magnesia bleibt zurück. Eine sichere und bequemere Darstellungsweise hat Fremy 1853 gefunden, indem er Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühende Magnesia leitete. Das so erhaltene Sulfid ist nicht flüchtig und leicht in Wasser löslich, indem es sich nach und nach zersetzt, jedoch langsamer als die Sulfide von Silicium, Bor und Aluminium.

Berzelius stellte auf nassem Wege das Schwefelmagnesium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in mit Wasser angerührte Magnesia dar, die abfiltrirte Lösung setzt dann beim Kochen eine weisse Gallerte ab, die aus Schwefelmagnesium besteht.

Die Wiederholung dieses Versuches ergab indess, dass sich wohl Magnesia in Schwefelwasserstoffwasser löst, dass auch beim Kochen der Lösung Schwefelwasserstoff in Menge entweicht, dass aber der Rückstand sowohl wie die Flüssigkeit keine Spur Schwefel mehr enthält.

Das Schwefelcalcium sowohl wie das Schwefelmagnesium können also in Berührung mit Wasser nicht bestehen, und so erklärt sich denn auch, warum Schwefelalkalien statt der Sulfide nur die reinen Erden fällen. Gleichzeitig geht aus den Versuchen hervor, dass die in den Lehrbüchern zur Darstellung von Schwefelcalcium und Schwefelmagnesium angegebenen Methoden nur ein Gemisch von Kalk oder Magnesia mit Sulfhydrat geben.

LX.

Ueber den Process der Schwefelsäurebildung.

Von

Dr. Rud. Weber.

(A. d. Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Febr. 1866.)

Nach der von Peligot*) aufgestellten Theorie des Bleikammerprocesses erfolgt die Oxydation der schwefligen Säure lediglich durch den Sauerstoff der Salpetersäure, welche sich durch Zersetzung der aus Stickoxyd und Sauerstoff entstandenen Untersalpetersäure mit Wasser gebildet hat. Diese zur Zeit fast allgemein angenommene Theorie ist aus den Thatsachen hergeleitet worden, dass trockne schweflige Säure auf Untersalpetersäure bei gewöhnlichem Drucke nicht einwirkt, dass dagegen schweflige Säure das Salpetersäurehydrat leicht zersetzt. Aus den Versuchen von Peligot geht aber nicht hervor, dass eine Salpetersäure von dem Grade der Verdünnung, wie sie nach seiner Theorie in den Bleikammern sich bilden muss, bei der in diesen Räumen herrschenden Temperatur von der schwefligen Säure auch factisch zersetzt wird. Wenn die gasförmigen Producte aus der zur Zeit üblichen Beschickung, nämlich: 100 Th. Schwefel, 220 Th. Wasser, 6—7 Th. Salpeter, auf einander reagiren, so kann sich nach der Peligot'schen Erklärung des Vorganges nur eine Salpetersäure bilden, welche 2—3 p.C. Säuregehalt besitzt. Diese Säure muss, wenn die Peligot'sche Theorie richtig ist, die schweflige Säure rasch und zwar bei der Temperatur von circa 40° in Schwefelsäure umwandeln.

Zur Prüfung des Verhaltens einer derartigen verdünnten Salpetersäure wurde in dieselbe schweflige Säure geleitet. Bei gewöhnlicher Temperatur fand nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde keine Schwefelsäurebildung statt. Nur in höchst geringem Maasse hatte sich letztere Säure erzeugt, als diese Flüssigkeit in einer ganz damit erfüllten Flasche während einer halben Stunde auf circa 40° erwärmt worden war. Da nun die Blei-

*) Ann. chim. et phys. 3. Ser. T. 12, p. 263.

kammern diese Säure verhältnissmässig rasch produciren, 1000 Kub.-Fuss liefern pro Stunde circa 5 Pfd. Säurehydrat, so ist diese verdünnte Salpetersänre nicht als das Agens, welches die Oxydation der schwefligen Säure vorwiegend bewirkt, anzusprechen.

Zur Prüfung des Verhaltens der in der Bleikammer auf einander reagirenden Producte wurden Versuche über das Verhalten der Flüssigkeiten angestellt, welche durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf kaltes und erwärmtes Wasser sich bilden. Die bei der Berührung von Untersalpetersäuredampf mit überschüssigem Wasser erzeugte Flüssigkeit enthält neben Salpetersäure noch eine erhebliche Quantität salpetriger Säure, und scheidet in Folge dessen Jod aus Jodkalium in reichlicher Menge aus; sie kann, ohne jene Reaction einzubüssen, sogar kurze Zeit erhitzt werden. Dass nicht Stickoxyd oder Salpetersäure die Ausscheidung des Jods veranlassen, ist bekannt und lässt sich leicht constatiren.

Eine solche, salpetrige Säure enthaltende Flüssigkeit oxydirt schweflige Säure äusserst leicht, sogar schon in der Kälte. Leitet man in dieselbe schweflige Säure, so erhält man bei Zusatz von einem Barytsalze sogleich einen starken, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Die Schwefelsäure ist durch die salpetrige Säure gebildet und die neben letzterer Säure vorhandene Salpetersäure wird, wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, von der zugeführten schwefligen Säure nicht zerlegt. Um die Gegenwart der Salpetersäure in solchen Flüssigkeiten zu erkennen, beseitigt man den Ueberschuss der zugeführten schwefligen Säure durch Chlor und fügt sodann etwas Schwefelsäure und Eisenvitriol hinzu. Es tritt dann die bekannte Reaction ein.

Hieraus erhellet, dass die salpetrige Säure erheblich leichter als Salpetersäure die schweflige Säure oxydirt. Die geringste Menge salpetriger Säure in Wasser gelöst, verwandelt schweflige Säure in Schwefelsäure. Ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. mit 10 Th. Wasser bildet, mit schwefliger Säure in Berührung gebracht, in der Kälte nicht sogleich Schwefelsäure. Bei der Erzeugung der Schwefelsäure spielt daher die salpetrige Säure eine sehr wesentliche

Rolle. Dieselbe oxydirt die schweflige Säure; die erzeugte Schwefelsäure bindet Wasser, und nun erst kann die Zersetzung der gleichzeitig gebildeten Salpetersäure erfolgen.

Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Gemische aus verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wurden folgende Erscheinungen beobachtet: Auf ein Gemisch von 10 Th. Schwefelsäure von 1,360 spec. Gew. und 2 Th. reiner Salpetersäure übt schweflige Säure in der Kälte keine Wirkung aus. Beträgt die Dichte ersterer Säure 1,395, so färbt sich die Flüssigkeit in Berührung mit schwefliger Säure in der Kälte blau. Ein Gemisch, welches stärkere Schwefelsäure, bis zur Dichte 1,530 enthält, färbt sich alsbald intensiv grün. Enthält das Gemisch Schwefelsäure von der Dichte 1,630, so nimmt es eine gelbe Farbe an. Bei noch grösserer Concentration der Schwefelsäure, wenn deren Dichte 1,740 ist, entstehen prachtvoll violett gefärbte Flüssigkeiten. Ueber letztere Erscheinung wird später Näheres mitgetheilt werden. Lässt man auf die gefärbten Gemische weiter schweflige Säure wirken, so werden sie unter Entbindung von Stickoxydgas schliesslich farblos. Die gefärbten Flüssigkeiten enthalten salpetrige Säure. Letztere kann neben Schwefelsäure von bestimmter Concentration unverändert bestehen; sie wird aber in Berührung mit derselben durch schweflige Säure leicht zersetzt, es werden Schwefelsäurehydrat und Stickoxydgas gebildet. Auch hieraus folgt, dass die salpetrige Säure an schweflige Säure direct Sauerstoff abgiebt, und dass behufs der Schwefelsäurebildung eine vorherige Zersetzung durch Wasser, nach Peligot eine Ausscheidung von Salpetersäure, nicht erforderlich ist.

Peligot behauptet ferner, es bilde sich in der Bleikammer aus dem Stickoxydgase nur Untersalpetersäure (NO_4) nicht, wie Berzelius annimmt, salpetrige Säure (NO_3). Die Richtigkeit dieser Behauptung ist deshalb in Zweifel zu ziehen, weil die Kammerluft bei dem jetzigen Betriebe bekanntlich ihres Sauerstoffs bis auf wenige Procente beraubt wird. Bei Mangel an Sauerstoff nimmt, wie ältere eudiometrische Versuche mit Stickoxyd schon gelehrt haben, letzteres nicht die zur Bildung von Untersalpetersäure erforderliche Menge von Sauerstoff auf.

Die obigen Versuche sprechen dafür, dass bei der Schwefelsäurebildung die wesentliche Function des Wassers nicht darin besteht, dass es, wie Peligot meint, aus Untersalpetersäure Stickoxyd und Salpetersäurehydrat bildet; das Wasser disponirt vielmehr, indem es zur Bildung des stabilen Hydrates der Schwefelsäure Veranlassung giebt, die schweflige Säure, und zwar wohl vorzugsweise auf Kosten des Sauerstoffes der salpetrigen Säure, sich höher zu oxydiren. Das Wasser veranlasst bekanntlich die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und freiem Sauerstoff; es bewirkt, dass die schweflige Säure mehreren leicht reducirbaren Körpern, z. B. selenige Säure, Arsensäure etc. Sauerstoff entzieht. Im trocknen Zustande werden letztere Körper bekanntlich nicht durch schweflige Säure reducirt. Aehnlich wie bei den letzt erwähnten Processen fungirt das Wasser bei dem Vorgange in den Bleikammern.

Auch die Gegenwart von andern Körpern, zu denen die Schwefelsäure Verwandtschaft äussert, veranlasst die Oxydation der schwefligen Säure. Leitet man trockne schweflige Säure über Bleisuperoxyd, so erzeugt sich bekanntlich unter heftiger Erhitzung schwefelsaures Bleioxyd. Desgleichen erzeugen sich sehr leicht schwefelsaure Salze, wenn man über nur gelinde erhitztes salpetersaures Kali, salpetersaures Blei- oder Silberoxyd schweflige Säure leitet.

Bei den letzterwähnten Reactionen, desgleichen, wenn ein Gemenge von trockner schwefliger Säure und Untersalpetersäure durch ein erhitztes Glasrohr geleitet wird, bildet sich ein weisser, krystallinischer, schmelzbarer Körper, welcher nach der Formel

$$2SO_3 + NO_3$$

zusammengesetzt ist.

LXI.

Ueber die Natur des weissen Phosphors.

Von

E. Baudrimont.

(Compt. rend. t. **61**, p. 857.)

Der gewöhnliche, farblose uud durchscheinende Phosphor überzieht sich bekanntlich beim Aufbewahren unter Wasser, bei Fernhaltung zu starken Lichts, mit einer weissen, matten Kruste, die selten eine bedeutendere Dicke erreicht und aus sog. weissem Phosphor besteht.

Ueber die Zusammensetzung dieses Körpers waren von jeher, und sind auch heute noch die Ansichten getheilt. Pelouze nahm darin ein Hydrat des Phosphors an, aber H. Rose wies bald nach, dass der Phosphor nach völligem Austrocknen weiss und trübe bleibe. Er nahm deshalb dafür einen eigenthümlichen Molekularzustand des Phosphors an. Andere verglichen den gewöhnlichen Phosphor mit dem weichen Schwefel, der glasartigen arsenigen Säure u. s. w., so dass er also ebenfalls durch Schmelzen glasartig geworden sei, und gleich jenem durch langsames Krystallisiren weiss und trübe würde. Demnach müsste der Phosphor aus kleinen krystallinischen Partikelchen bestehen. Nur der Vollständigkeit halber mag die Ansicht Dupasquier's folgen, der die Bildung des weissen Phosphors den Kalksalzen zuschrieb, welche in dem Aufbewahrungswasser enthalten seien, ebenso die Mulder's, welcher darin eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff sah.

Uebrigens sind selbst die Bedingungen seiner Bildung noch nicht genau festgestellt, da einerseits das Vorhandensein von Luft im Wasser als nothwendiges Erforderniss für die Bildung hingestellt wird, andererseits auch in luftfreiem Wasser die Bildung vor sich gehen soll.

Folgende sehr einfache Versuche scheinen die Frage vollständig gelöst zu haben.

Dass erstens der weisse Phosphor kein Hydrat ist, beweist sowohl die Analyse wie die Synthese. Die darin ent-

haltene Wassermenge ist gleich Null, wie bereits Rose nachgewiesen, oder ist nur mechanisch festgehalten.

Ein schönes Stück weisser und trüber Phosphor von 0,68 Grm. Gewicht verlor durch Schmelzen nur 0,03 Grm., ein zweites Stück, 2,72 Grm. wiegend, nahm gar nur um 0,01 Grm. ab, nachdem es unter Wasser geschmolzen worden war. Bestimmte Verhältnisse sind also nicht nachweisbar. Ein Stück Phosphor von 5,22 Grm. Gewicht lag vier Monate in destillirtem, mit Luft gesättigtem Wasser. Nach dieser Zeit war es mit einer weissen Kruste überzogen und hatte um 0,005 Grm. abgenommen. Wäre hier von einem Hydrate die Rede, so hätte statt der Gewichtsverminderung eine Erhöhung desselben eintreten müssen.

Auch eine Allotropie des gewöhnlichen Phosphors lässt sich im weissen Phosphor nicht annehmen, da beide dieselben Eigenschaften haben: beide sind weich wie Wachs, beide geben an der Luft weisse Dämpfe aus und leuchten in der Dunkelheit, der Schmelzpunkt ist bei beiden derselbe, durch Sonnenlicht werden beide zu rothem Phosphor, beide lösen sich gleich leicht in Schwefelkohlenstoff u. s. w. Ihre Eigenschaften sind also vollkommen übereinstimmend.

Was drittens die Umwandlung von amorphem in krystallinischen Phosphor anlangt, so kann man zuvörderst den gewöhnlichen Phosphor nicht mit den oben erwähnten glasartigamorphen Körpern vergleichen, da man ihn eben so gut wie Schwefel aus geschmolzener Masse krystallisirt erhalten kann. Sodann zeigt der weisse Phosphor unter dem Mikroskope nicht die geringste Spur von Krystallisation, sondern nur eine rauhe körnige Oberfläche, ohne eine leise Andeutung scharfer Kanten oder krystallinischer Structur. Endlich beweisen noch folgende Versuche die Richtigkeit dieser Annahmen.

Reiner Phosphor, in luftfreiem Wasser ausgekocht und unter Luftabschluss dem diffusen Tageslicht ziemlich sechs Monate lang ausgesetzt, blieb völlig klar und durchscheinend, ebenso in einem Versuche, wobei die Flasche vor der Lampe nach Entfernung aller Luft zugeschmolzen war. Stücke desselben Phosphors zu gleicher Zeit mit jenem in lufthaltiges,

destillirtes Wasser gelegt, überzogen sich mit der weissen Kruste u. s. w.

Oft wiederholte Versuche bewiesen die Richtigkeit der Annahme, dass nur in lufthaltigem Wasser sich der weisse Phosphor bildet.

Bewahrt man beispielsweise den Phosphor in einer und derselben lufthaltigen Wassermenge in geschlossenen Gefässen auf, so wird die Oberfläche nur langsam und wenig weiss, lässt man aber von Zeit zu Zeit Luft zutreten, so wird der Ueberzug sehr bald dicht. In fliessendem lufthaltigen Wasser ging die Bildung rascher vor sich als in mit Wasser gefüllten Gefässen. Die Einwirkung des Lichtes begünstigt die Bildung, da an den vom Licht getroffenen Stellen die Kruste dichter als an andern ist.

Die Kruste ist übrigens wegen der pulvrigen Beschaffenheit ziemlich leicht zu entfernen. Bemerkt werden mag noch, dass das Wasser, in welchem sich Phosphor weiss inkrustirt, stets sauer reagirt, in Folge der Bildung von phosphoriger Säure.

Der weisse Phosphor ist also weder ein Hydrat, noch eine allotropische Modification des gewöhnlichen Phosphors, ist auch nicht die Folge einer Entglasung desselben, sondern ist gewöhnlicher, auf seiner Oberfläche unregelmässig angegriffener Phosphor, der in Folge der Wirkung der vorhandenen Luft einer langsamen, durch Licht etwas beschleunigten Verbrennung unterliegt, die alsbald aufhört, wenn kein Sauerstoff mehr in Lösung vorhanden ist.

LXII.

Ueber Pektolith und Osmelith.

Von

F. v. Kobell.

(A. d. Sitzungsberichten d. kön. b. Akad. d. Wissensch. zu München, 1866, 1, H. 3.)

Breithaupt*) hat ein dünnstänglich-fasriges Mineral von Niederkirchen bei Wolfstein in der Rheinpfalz *Osmelith*

*) Pogg. Ann. 9, 113.

genannt, wegen des Thongeruchs, welchen er an demselben wahrgenommen hat. Dieses Mineral ist mit sehr verschiedenen Resultaten von Adam und E. Riegel analysirt worden.

Nach Adam ist die Mischung:

Kieselerde	52,91
Thonerde	0,86
Kalkerde	32,96
Natron	2,79
Kali	6,10
Wasser	4,01
	99,60

Die Analysen von Riegel*) gaben:

Kieselerde . .	58,33	59,14	58,00
Thonerde . . .	13,85	7,10	8,33
Eisenoxyd . .	1,15	0,90	0,90
Kalkerde . . .	10,42	14,85	18,30
Manganoxyd .	—	—	0,12
Wasser . . .	16,10	17,40	15,00
	99,85	99,30	100,65

Die Analyse von Adam weist unzweideutig auf den von mir bestimmten Pektolith hin, und somit wäre der Osmelith Riegel's ein ganz anderes Mineral. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, analysirte ich einen solchen Osmelith von Niederkirchen, von welchem ich mich nach Breithaupt's Beschreibung vollkommen überzeugen konnte, dass es das von ihm benannte Mineral sei. Es wurden zwei Analysen gemacht, die eine zur Bestimmung des Alkali's, die andere für die übrigen Mischungstheile, und wurde bei letzterer nach Abscheidung der Kieselerde die Lösung mit chlorsaurem Kali in der Wärme behandelt, dann das Manganoxyd mit Ammoniak gefällt und weiter der Kalk mit kleesaurem Ammoniak. Das geglühte und gewogene Manganoxyd wurde in Salzsäure gelöst, anhaltend gekocht und das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt.

Das Resultat der Analyse war:

---

*) Jahrb. f. prakt. Pharmac. 13, 8.

		Sauerstoff
Kieselerde	52,63	28,06
Kalkerde	34,47	9,84
Natron (mit Spur von Kali)	8,28	2,13
Manganoxydul	1,75	0,40
Eisenoxydul	0,37	0,08
Wasser	2,94	2,61
	100,44	

Die Mischung giebt die Formel des Pektoliths

$$4\dot{C}a_3\ddot{S}i_2 + 4\dot{N}a\ddot{S}i + 3\dot{H}$$ *)

ein Theil des Natrons ist durch einen Theil der anderen Basen $\dot{R}$ ersetzt. Der Osmelith Breithaupt's ist also vom Pektolith nicht verschieden, er stimmt auch in den physischen Eigenschaften, sowie im chemischen Verhalten vor und nach dem Schmelzen ganz mit dem Pektolith von Monte baldo überein. Auch das Phosphoresciren, wenn er im Dunklen mit einem Hammer auf dem Ambos zerschlagen wird, zeigt sich, wie es Greg und Lettsom an den schottischen Pektolithen bemerkt haben und wie es auch Breithaupt für den Pektolith anführt, ohne es aber bei der Charakteristik des Osmelith zu erwähnen **). Von dem Gehalte an Manganoxydul kann man sich leicht überzeugen, wenn man das Mineral mit concentrirter Phosphorsäure zersetzt, man bekommt eine farblose Masse, welche auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure violette Farbe annimmt.

Dieser Pektolith ist mit einem in der Structur sehr ähnlichen braunen Mineral verwachsen, welches leicht zerreiblich und ganz den Charakter eines Zersetzungsproductes trägt, nur der Umstand, dass es meistens scharf abgeschnitten auf dem grauweissen frischen Pektolith aufsitzt, veranlasst einige Zweifel, dass es aus diesem entstanden sei. Die Analyse giebt aber hierüber vollkommen Aufschluss. Ich erhielt:

---

*) Die von Rammelsberg vorgeschlagene Formel:

$$\dot{N}a\ddot{S}i_2 + 4\dot{C}a\ddot{S}i + aq.$$

verlangt zu viel Kieselerde.

**) Vollständige Charakteristik des Mineral-Systems. 3. Aufl. 1832, p. 112 und 131.

Kieselerde	85,93
Manganoxyd . . .	3,80
Eisenoxyd	0,53
Kalk	0,63
Wasser	8,81
	99,70

Wenn man das Manganoxydul des unzersetzten Minerals als Oxyd = 1,94 nimmt und dazu die 52,63 Kieselerde addirt, so hat man 54,57; im zersetzten Mineral ist die Summe 90,23. Es ist aber 54,57 : 52,63 = 90,23 : 87,02. Diese Rechnung giebt im zersetzten Mineral den Gehalt an Kieselerde zu 87 p.C., während die Analyse nahezu 86 giebt. Die Zersetzung geschah daher wahrscheinlich durch kohlensaures Wasser, welches den Kalk und das Natron wegführte und die Kieselerde mit den Oxyden des Mangans und Eisens zurückliess. Dieses braune Mineral ist unschmelzbar, giebt mit Borax ein von Mangan gefärbtes Glas, reagirt ebenso auf Manganoxyd mit Phosphorsäure, und von Kalilauge wird beim Kochen Kieselerde zu 50 p.C. aufgelöst, es ist diese also wie bei den gewöhnlichen Zersetzungen der Silicate amorph ausgeschieden worden. — Welches Mineral Riegel zur Untersuchung gedient hat, ist nicht zu besimmen, da er gar keine Beschreibung davon mittheilte; sicher ist, dass es Breithaupt's Osmelith nicht gewesen sein kann.

LXIII.

Ueber Pottaschenprüfung auf einen Natrongehalt.

Von

Dr. Graeger.

Mit Soda verfälschte Pottasche gehört gegenwärtig fast zu den täglichen Vorkommnissen. Auf alkalimetrischem Wege erfährt man nur die Menge der Säure, die von den vorhandenen Basen neutralisirt wird; welche Art der Basen (Kali und Natron) und in welchem Verhältniss dieselben vorhanden sind, bleibt unentschieden, weil andere Salze die einfachen Aequivalent-Beziehungen zwischen Kali und Natron einer- und der angewendeten Probesäure andererseits, verdecken.

Gleichwohl wird die Prüfung der Pottasche auf alkalimetrischem Wege eine sehr einfache Sache, sobald man nur das Gewicht kennt, welches den in der Pottasche enthaltenen reinen kohlensauren Alkalien zukommt. Um dies zu ermitteln löse ich 6,911 Grm. der zu prüfenden Pottasche zu 100 C.C. in Wasser auf, lasse absitzen, sammle das Ungelöste auf einem Filter und bestimme dessen Gewicht nach dem Auswaschen und Glühen. 10 C.C. des Filtrats, 0,6911 Grm. Pottasche enthaltend, dienen zur Bestimmung des vorhandenen Alkalis; nach dem Ergebniss dieses Versuchs werden 10 oder 20 C.C. der Lösung durch Salpetersäure neutralisirt, mit etwas einfach chromsaurem Kali und hierauf mit $^1/_{10}$ salpetersaurem Silber versetzt, bis alles Chlor gefällt ist; aus dem verbrauchten Silbersalze wird das Chlor auf Chlorkalium berechnet. Weitere 10 bis 20 C.C. werden mit Salzsäure übersättigt, hierauf durch 5 C.C. oder so viel als nöthig ist, mit Normal-Chlorbaryumlösung versetzt. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlage wird zum Kochen erhitzt, und noch heiss mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak der überschüssige Baryt als kohlensaurer Baryt gefällt. Hierauf wird filtrirt, der Niederschlag auf einem Filter abgewaschen und dieses mit seinem Inhalte in dasselbe Fläschchen, worin man die Fällung vorgenommen hatte, zurückgebracht, und mit eben so viel Cubikcentimeter Salpetersäure übergossen, als man Chlorbaryum angewendet hatte, etwas erwärmt und nach erfolgter Abkühlung der Ueberschuss der Säure durch Normal-Ammoniak zurückgemessen. Die Anwendung gleicher Volumen Chlorbaryum und Salpetersäure vereinfacht sehr die Berechnung; man hat nämlich nur die verbrauchten Cubikcentimeter Ammoniak von denen des Chlorbaryums abzuziehen, der Rest von letzterem ist diejenige Menge, welche zur Bildung des schwefelsauren Baryts gedient hatte, und man berechnet unmittelbar das schwefelsaure Kali aus dem Chlorbaryum nach dem Verhältniss 122,0 BaCl = 87,11 KO,SO_3.

Kennt man den Verbrauch an Normalsäure, die Menge des unlöslichen Rückstandes, des Chlorkaliums und des schwefelsauren Kalis, so sind alle Elemente zur Berechnung

gegeben, um zu erfahren, ob eine Pottasche Natron enthalte oder nicht. Innerhalb weniger Stunden lassen sich 3 bis 4 Pottaschenanalysen nach dieser Methode ausführen.

Ein Beispiel zeigt die hierbei vorkommende Rechnung am deutlichsten.

6,911 Grm. Pottasche zu 100 C.C. in Wasser gelöst, durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas filtrirt, gaben 0,0589 Grm. geglühten Rückstand.

10 C.C. der klaren Lösung mit Cochenille versetzt, durch Normalsalpetersäure titrirt, verlangten von dieser 7,9 C.C.

10 C.C. der neutralisirten Flüssigkeit mit chromsaurem Kali und salpetersaurem Silber versetzt, erforderten von letzterem 2,45 C.C., entsprechend 0,01827 Grm. Chlorkalium.

20 C.C. mit Salzsäure übersättigt und hierauf mit 5 C.C. Chlorbaryum versetzt, aller Baryt durch kohlensaures Ammoniak gefällt, ausgewaschen, der Niederschlag in 5 C.C. Salpetersäure gelöst, deren Ueberschuss durch Ammoniak zurückgemessen, ergab das wirklich von der Schwefelsäure beanspruchte Chlorbaryum 0,43554 Grm. = 0,311 Grm. KO,SO_3. Wir haben demnach, Alles auf 100 C.C. oder 6,91 Grm. reducirt:

0,0589	Grm.	Rückstand,
0,1827	„	Chlorkalium,
1,5550	„	schwefelsaures Kali
1,7966		

Zieht man diese Zahl von dem Gewichte der angewendeten Pottasche = 6,91 Grm., ab, so erhält man als Gewicht für die kohlensauren Alkalien 5,1134 Grm. Angenommen, diese seien reines kohlensaures Kali, so würden zu dessen Sättigung $\frac{5,1134 \times 100}{6,911} = 74,0$ C.C. Normalsalpetersäure erforderlich gewesen sein; da jedoch 79 C.C. davon verbraucht wurden, so ergiebt sich, dass die Pottasche Natron, resp. Soda, enthielt.

Um zu ermitteln, bis zu welchem Betrage das kohlensaure Natron an den Bestandtheilen der Pottasche Theil nimmt, hat man die verschiedenen Mengen von Kohlensäure

in Betracht zu ziehen, den die beiden Alkalien erfordern um in einfachkohlensaure Salze verwandelt zu werden. Für kohlensaures Kali finden wir, dass es den 0,31833sten Theil, für kohlensaures Natron, dass es den 0,4151sten Theil seines Gewichts Kohlensäure enthält. Bezeichnen wir das kohlensaure Kali mit x, das kohlensaure Natron mit y, so werden die resp. Mengen Kohlensäure ausgedrückt durch

1) $0{,}31833\,x + 0{,}41510\,y = 1{,}738$ Grm. (= 79,0 C.C. NO_5 normal),

ferner ist

2) $x + y = 5{,}1134$ Grm. = das Gewicht für beide Salze.

Um vermittelst dieser beiden Gleichungen z. B. y zu bestimmen, eliminiren wir zunächst x, indem wir die 2. Gleichung mit dem Coëfficienten von x aus der ersten multipliciren und das Product von der ersten Gleichung abziehen.

$$0{,}31833\,x + 0{,}41510\,y = 1{,}7380$$
$$0{,}31833\,x + 0{,}31833\,y = 1{,}6277$$
$$0{,}09677\,y = 0{,}1103$$

hieraus $y = \frac{0{,}1103}{0{,}09677} = 1{,}14$ Grm. kohlensaures Natron

und $x = 5{,}1134 - 1{,}14 = 3{,}9734$ Grm. kohlensaures Kali.

Die Zusammensetzung der Pottasche in 6,91 Grm. ist daher

3,9734 kohlensaures Kali	} in 100 Theilen des Gemenges:	
1,1400 „ Natron	}	77,7 KO,CO_2 + 22,3 NaO,CO_2
1,5550 schwefelsaures Kali		
0,1827 Chlorkalium		
0,0589 unlöslicher Rückstand		
6,9100		

oder in 100 Theilen:

Kohlensaures Kali	57,56
„ Natron	16,50
Schwefelsaures Kali	22,45
Chlorkalium	2,64
Unlöslicher Rückstand	0,85
	100,00

Obgleich die ganze Rechnung ziemlich einfach ist, so nimmt sie doch beinahe mehr Zeit in Anspruch, als die Analyse selbst: ich habe daher die folgende Tabelle berechnet, welche angiebt, wieviel Normalsalpetersäure Gemenge der

beiden kohlensauren Alkalien, die von 1 bis 99 p.C. kohlensaures Kali oder Natron enthalten, zu ihrer Sättigung bedürfen. Indem man das aus 6,911 Grm. Pottasche zur Abrechnung des schwefelsauren Kalis, Chlorkaliums und unlöslichen Rückstandes, erhaltene Gewicht der reinen kohlensauren Alkalien auf 100 berechnet und hierauf die *verbrauchte* Salpetersäure mit der in der Tabelle *angegebenen* gleichen Menge derselben vergleicht, findet man unmittelbar mit einer für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit das Verhältniss, in welchem beide Salze in der Pottasche vorhanden sind.

1 Grm. des Gemenges von kohlensaurem Kali und Natron erfordert Kubikcentimeter Normal-Salpetersäure

$KO,CO_2 + NaO,CO_2$	C.C. NO_5	$KO,CO_2 + NaO.CO_2$	C.C. NO_5
1,00 Grm. KO,CO_2	14,47	0,71 + 0,29 NaO,CO_2	15,75
0,99 + 0,01 NaO,CO_2	14,51	0,70 + 0,30 „	15,79
0,98 + 0,02 „	14,56	0,69 + 0,31 „	15,83
0,97 + 0,03 „	14,60	0,68 + 0,32 „	15,88
0,96 + 0,04 „	14,65	0,67 + 0,33 „	15,92
0,95 + 0,05 „	14,69	0,66 + 0,34 „	15,97
0,94 + 0,06 „	14,74	0,65 + 0,35 „	16,01
0,93 + 0,07 „	14,78	0,64 + 0,36 „	16,05
0,92 + 0,08 „	14,83	0,63 + 0,37 „	16,10
0,91 + 0,09 „	14,87	0,62 + 0,38 „	16,14
0,90 + 0,10 „	14,92	0,61 + 0,39 „	16,19
0,89 + 0,11 „	14,96	0,60 + 0,40 „	16,23
0,88 + 0,12 „	15,00	0,59 + 0,41 „	16,27
0,87 + 0,13 „	15,05	0,58 + 0,42 „	16,32
0,86 + 0,14 „	15,09	0,57 + 0,43 „	16,36
0,85 + 0,15 „	15,14	0,56 + 0,44 „	16,41
0,84 + 0,16 „	15,19	0,55 + 0,45 „	16,45
0,83 + 0,17 „	15,23	0,54 + 0,46 „	16,49
0,82 + 0,18 „	15,28	0,53 + 0,47 „	16,54
0,81 + 0,19 „	15,31	0,52 + 0,48 „	16,58
0,80 + 0,20 „	15,35	0,51 + 0,49 „	16,63
0,79 + 0,21 „	15,39	0,50 + 0,50 „	16,67
0,78 + 0,22 „	15,44	0,49 + 0,51 „	16,71
0,77 + 0,23 „	15,48	0,48 + 0,52 „	16,76
0,76 + 0,24 „	15,53	0,47 + 0,53 „	16,80
0,75 + 0,25 „	15,57	0,46 + 0,54 „	16,85
0,74 + 0,26 „	15,61	0,45 + 0,55 „	16,89
0,73 + 0,27 „	15,66	0,44 + 0,56 „	16,93
0,72 + 0,28 „	15,70	0,43 + 0,57 „	16,98

$KO,CO_2 + NaO,CO_2$			C.C. NO_5	$KO,CO_2 + NaO,CO_2$			C.C. NO_5
0,42	+ 0,58	NaO,CO_2	17,02	0,20	+ 0,80	NaO,CO_2	17,97
0,41	+ 0,59	„	17,07	0,19	+ 0,81	„	18,02
0,40	+ 0,60	„	17,11	0,18	+ 0,82	„	18,06
0,39	+ 0,61	„	17,15	0,17	+ 0,83	„	18,10
0,38	+ 0,62	„	17,20	0,16	+ 0,84	„	18,15
0,37	+ 0,63	„	17,24	0,15	+ 0,85	„	18,19
0,36	+ 0,64	„	17,28	0,14	+ 0,86	„	18,23
0,35	+ 0,65	„	17,33	0,13	+ 0,87	„	18,27
0,34	+ 0,66	„	17,37	0,12	+ 0,88	„	18,32
0,33	+ 0,67	„	17,41	0,11	+ 0,89	„	18,36
0,32	+ 0,68	„	17,46	0,10	+ 0,90	„	18,40
0,31	+ 0,69	„	17,50	0,09	+ 0,91	„	18,45
0,30	+ 0,70	„	17,55	0,08	+ 0,92	„	18,49
0,29	+ 0,71	„	17,59	0,07	+ 0,93	„	18,53
0,28	+ 0,72	„	17,63	0,06	+ 0,94	„	18,58
0,27	+ 0,73	„	17,67	0,05	+ 0,95	„	18,62
0,26	+ 0,74	„	17,71	0,04	+ 0,96	„	18,66
0,25	+ 0,75	„	17,76	0,03	+ 0,97	„	18,71
0,24	+ 0,76	„	17,80	0,02	+ 0,98	„	18,75
0,23	+ 0,77	„	17,84	0,01	+ 0,99	„	18,80
0,22	+ 0,78	„	17,89	0,00	+ 1,00	„	18,84
0,21	+ 0,79	„	17,93				

Mittelst dieser Tabelle findet man den Gehalt, der im obigen Beispiele erhaltenen 5,1134 Grm. reiner kohlensaurer Alkalien, zu deren Sättigung 79 C.C. Normal-Salpetersäure verbraucht wurden, an kohlensaurem Natron nach dem Ansatze:

5,1134 : 1,0 = 79,0 C.C. : x = 15,45 C.C. Normal-Salpetersäure.

In der Tabelle finden wir neben 15,44 22 p.C., neben 15,48 23 p.C. kohlensaures Natron, hieraus ergeben sich für 15,45 C.C. Salpetersäure 22,25 p.C., die genauere Berechnung würde 22,30 p.C. NaO,CO_2 ergeben haben.

LXIV.

Ueber eine Doppelverbindung von Kaliumferrocyanid mit Kalium- und Natriumnitrat.

Von

C. A. Martius.

(Monatsber. d. Akad. zu Berlin. Febr. 1866.)

In der chemischen Fabrik der Herren Roberts Dale & Co. in Warrington finden zuweilen, aus den Blutlaugensalzfabriken stammende, kalihaltige Rückstände bei der Salpeterbereitung Anwendung. Die Mutterlauge, aus der sich der Kalisalpeter abgeschieden hat, setzt dann manchmal beim Erkalten eine nicht unbedeutende Menge eines schön krystallisirten Salzes ab, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht rein erhalten werden kann.

Eine Analyse des mir von Herrn J. Dale zur Untersuchung übergebenen Salzes führte zur Formel:

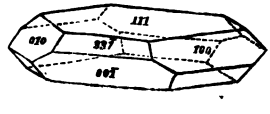
$$\overset{I}{Fe}K_4(NC)_6 + 2NaNO_3 + 2KNO_3 =$$
$$\overset{II}{Fe}\begin{pmatrix}K_2\\Na_2\end{pmatrix}(CN)_6 + 4KNO_3.$$

Diese merkwürdige Verbindung lässt sich auch erhalten, wenn man zu einem kochenden Gemische von Kalium- und Natrium-Nitrat eine Lösung von Kaliumferrocyanid setzt und nachdem sich der grösste Theil des Salpeters ausgeschieden hat, die Mutterlauge sehr langsam verdampfen lässt.

Das Salz krystallisirt aus einer heiss gesättigten wässrigen Lösung in grossen wohlausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems. Prof. v. Lang, welcher die Güte hatte, dieselben einer genauern Messung zu unterwerfen, machte folgende Angaben darüber:

$$111 : 100 = 44^0\ 45'$$

Beobachtete Flächen: 111; 100; $\bar{1}33$; $8\bar{1}\bar{1}$; $\bar{4}55$; $5\bar{1}\bar{1}$; $\bar{1}11$;



	ber.	beobachtet
100. 111	= 44° 45′	45°
$\bar{1}33$. 111	= 38° 25′	38° 25′
$8\bar{1}\bar{1}$. 111 $\bar{4}55$. 111	= 56° 37′	56° 50′
$5\bar{1}\bar{1}$. 111 $\bar{1}11$. 221	= 63° 14′	64 appr.
100. 010	= 75° 8′	—

Die Krystalle sind, wie die beistehende Figur zeigt, durch das Vorherrschen der Fläche 111 plattenförmig; die Rhomboëder $8\bar{1}\bar{1}$; $5\bar{1}\bar{1}$ und deren verwendete Formen $\bar{4}55$, $\bar{1}11$ treten nur untergeordnet auf. Mit Ausnahme von 111 sind die Flächen alle schlecht spiegelnd und daher nicht geeignet zu genauern Messungen.

Die Krystalle besitzen eine hellgelbe Farbe, sind hart und spröde und liefern beim Zerreiben ein weisses Pulver. Bei längerm Liegen am Lichte überziehen sie sich mit einer grünlichen Schicht.

Höchst charakteristisch für diese Verbindung ist die Eigenschaft, beim Reiben oder Schütteln im Dunklen mit blaugrünem Lichte zu phosphoresciren.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisirt werden. Beim schwachen Erhitzen verknistert es, in höherer Temperatur verpufft es fast so heftig wie Schiesspulver

---

LXV.

Ueber die Anwendung gesättigter wässeriger Lösungen zur Bestimmung der Dichte der ihnen entsprechenden löslichen Körper.

Von

Franz Stolba.

Um die Dichte der in Wasser löslichen Salze, Säuren u. dgl. zu bestimmen, muss man bekanntlich im Allgemeinen nur solche Flüssigkeiten anwenden, in denen sich der betreffende

Körper nicht verändert, also entweder Alkohol, Terpentinöl oder Benzin. Zu den Flüssigkeiten, in welchen sich, bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln, die sich auf die Temperatur und Sättigung beziehen, derlei Substanzen nicht lösen, müssen auch ihre wässerigen, vollkommen gesättigten Lösungen gezählt werden.

Diese Anwendung gesättigter Salzlösungen zur Bestimmung der Dichte bietet dort, wo sie statthaft ist, manche Annehmlichkeit. So ist man bei manchen Verbindungen, wie z. B. der Chromsäure, in Verlegenheit, welche Flüssigkeit man nehmen soll, da Alkohol und Kohlenwasserstoffe oxydirt werden; bei anderen Verbindungen muss erst eine umständliche Prüfung des Verhaltens der Substanz zu denselben Flüssigkeiten vorhergehen. Auch ist dort, wo man wenig Material hat, die eintretende Verunreinigung durch das betreffende Mittel sehr unangenehm.

Aus diesem Grunde kam ich öfters in die Lage, mit Hilfe solcher gesättigten Lösungen die Dichte einer Reihe von Salzen und Säuren von allen Graden der Löslichkeit bestimmen zu müssen; wozu jedoch bemerkt werden muss, dass von dieser Bestimmungsweise natürlich alle jene Verbindungen ausgeschlossen sind, welche, wie z. B. viele Anhydride, der Lösung Wasser entziehen oder, wie gewisse in der Frostkälte entstandene Hydrate, an dieselbe Wasser abtreten könnten.

Die am Schlusse in einer kleinen Tabelle mitgetheilten Resultate stimmten, wenn die Dichte nach diesem Verfahren mehrmals bestimmt wurde, sowohl untereinander, als auch mit den anderseits ermittelten recht gut überein. Ehe ich das bei diesen Bestimmungen von mir befolgte Verfahren angebe, muss vorher noch von den Umständen gesprochen werden, die bei der Darstellung der betreffenden gesättigten Lösungen zu berücksichtigen sind.

Gewöhnlich pflegt man gesättigte Lösungen auf doppelte Weise darzustellen; entweder man löst den Körper in der entsprechenden Menge kochenden Wassers und lässt erkalten, oder man lässt ihn fein zerheilt und im Ueberschuss unter fleissigem Schütteln mit den Wasser in Berührung. Ueberlässt man eine auf erstere Art bereitete Lösung dem allmäh-

lichen Erkalten und lässt, da sich bei sehr vielen Salzen der gelöste Ueberschuss nur sehr langsam abscheidet, über Nacht stehen, während welcher gewöhnlich eine Temperatur-Erniedrigung stattfindet, so findet man am andern Tage, selbst dann, wenn die Flüssigkeit mehrere Stunden bei der Versuchstemperatur über den Krystallen stand, dieselbe stets, bisweilen bedeutend, unter dem Sättigungspunkte. Offenbar kann wegen Ermangelung der Beweglichkeit und wegen der Cohäsion der glatten Krystalle eine solche Lösung sich ihrem Sättigungspunkte nur sehr langsam nähern, und ihre Dichte entspricht dem Sättigungspunkte einer niederen Temperatur. — So zeigte beispielweise eine während einer Nacht des Monates April erkaltete Salpeterlösung, nachdem sie während des Tages bei einer Lufttemperatur von 15° C. vier Stunden lang über den Krystallen (in einer flachen Porcellanschale) gestanden hatte, eine Dichte von 1,1252 (15°); während einer gesättigten Lösung nach Gerlach die Zahl 1,14417 (15° C.) zukommt; eine unter gleichen Umständen erkaltete Lösung von schwefelsaurem Natron 1,0974 (15°), während sie nach Gerlach 1,1117 (15°) sein sollte. Da dieser Umstand, wenn auch in geringerem Grade, in jeder Jahreszeit eintreten kann, so ist er wohl zu berücksichtigen und dürfte so manche Differenz in der Angabe der Dichte gesättigter Lösungen erklären.

Wird Wasser mit einem Ueberschusse eines feinzertheilten löslichen Körpers in einem verschliessbaren Kolben einige Minuten lang tüchtig geschüttelt, so ergibt sich, wenn man die Dichte der mehr oder weniger erkalteten Lösung bestimmt, dass der grösste Theil des Löslichen sehr rasch aufgenommen wurde. Die letzten Antheile, die der vollkommenen Sättigung entsprechen, werden jedoch selbst dann, wenn die Lösung die Lufttemperatur angenommen hatte, auch bei fleissigem Schütteln nur allmählich gelöst.

So zeigte eine Glaubersalzlösung von

der Dichte	1,0974	(15°)
5 Minuten lang geschüttelt, die Dichte .	1,1026	(15°)
weitere 5 Minnten „ „ „ .	1,1073	(15°)
„ „ „ „ „ „ .	1,1119	(15°)

und nun blieb beim weitern Schütteln die Dichte constant.

Ein Lösung von phosphorsaurem Natron von	1,0367	(15°)
5 Minuten lang geschüttelt	1,0461	(16°)
weitere 5 Minuten „	1,0496	(16°)
„ „ „ „	1,05110	(16°)

von nun an constant.

Um bei diesen Versuchen eine störende Erwärmung zu vermeiden, wurde der Hals des mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Kolbens mit einem feuchten Lappen umwunden.

Durch diese und zahlreiche andere Versuche ergab sich im Allgemeinen, dass beim fleissigen Schütteln meist die Zeit von $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden zur vollkommenen Sättigung ausreicht. Die von mir benützten Lösungen waren alle auf diese Weise gesättigt worden, und mit ihrer Hilfe verfuhr ich bei der Bestimmung der Dichte auf folgende Weise:

Das Pyknometer, ein sogenanntes Tausendgranfläschchen, wurde mit kleinen Antheilen der gesättigten Lösung wiederholt ausgespült, wobei der Inhalt möglichst vollständig abgegossen wurde, die Lösung hierauf eingefüllt und ihre Temperatur mittelst eines empfindlichen Thermometers genau bestimmt. Da sich Lösungen einerseits viel stärker als Wasser ausdehnen, andererseits erwärmt und mit dem Löslichen zusammengebracht noch Antheile desselben lösen würden, so wurde auf Einhaltung derselben Temperatur sorgfältig Rücksicht genommen.

Nachdem der Pfropf eingesetzt war, wurde das Fläschchen mit einem feuchten Lappen gefasst und zuerst mit diesem abgewischt, hierauf mit einem trockenen zuerst der Hals und dann der übrige Theil sorgfältig, aber rasch abgetrocknet.

Wendet man nicht zuerst einen feuchten Lappen an, so bleiben meist wägbare anhaftende Theilchen des Löslichen an der Glasoberfläche, welche sich mit einem trockenen Lappen nicht vollkommen beseitigen lassen.

Nun wurde das mit Glas tarirte Pyknometer sorgfältig gewogen, mit dem feuchten Lappen gefasst und zur Hälfte entleert. — Die mittlerweile sorgfältig abgewogene Substanz wurde mittelst eines kleinen in den Hals eingesetzten Glas*trichters* vorsichtig eingefüllt, welches Einfüllen ein spiralig

gewundener Stahl- oder Platindraht erleichterte. Die letzten anhaftenden Theilchen wurden mittelst einer Federfahne abgelöst.

Um etwaige Luftblasen zu entfernen, welche jedoch bei dieser Art des Einfüllens möglichst vermieden werden, wurde das Pyknometer mit dem feuchten Lappen gefasst, etwas geneigt und um seine Peripherie sanft gedreht.

Hierauf wurden die anderen Antheile der Lösung mittelst desselben Trichters zugefügt und, sobald sich die obersten Schichten geklärt hatten, was bei den meisten Salzen rasch erfolgt, das Pyknometer geschlossen, wie früher abgetrocknet und gewogen. Trat der unangenehme Umstand ein, dass Theilchen an die Oberfläche emporgerissen wurden, wie ich es namentlich bei der krystallisirten Borsäure beobachtete, so wurde die Quantität der fortgerissenen Substanz ermittelt und von dem Gewichte der gebrauchten in Abzug gebracht.

Zu diesem Behufe wurde die verdrängte Substanz mittelst der gesättigten Lösung auf einem Filter gesammelt, dieses mit Filtrirpapier abgetrocknet und hierauf trocknen gelassen. Nach dem Trocknen wurde es gewogen, die anhaftenden Theilchen mittelst einer Federfahne abgelöst, nochmals gewogen und so aus der Differenz der beiden Wägungen das Gewicht ermittelt.

Zieht man von dem Gewichte des Körpers + der Lösung das Gewicht des verwendeten Körpers ab, so ergibt sich das Gewicht der Lösung, welche das Pyknometer neben dem Körper fasst, und zieht man dieses von dem Gewicht der Lösung, wie es zuerst ermittelt wurde, ab, so ergibt sich das Gewicht der von dem Körper verdrängten Lösung. Dieses Gewicht in das Gewicht der Substanz dividirt, ergibt als Quotienten eine Zahl, die anzeigt, wie vielmal schwerer der Körper sei, als seine gesättigte Lösung, und diesen Quotienten braucht man nur mit der Dichte der gesättigten Lösung zu multipliciren, um die Dichte auf Wasser zu beziehen.

In der nachstehenden Tabelle theile ich die Resultate dieser Versuche mit, wozu ich noch bemerken muss, dass zur Controle nach Beendigung des Versuches die Dichte der Salzlösung nochmals ermittelt wurde, da man dann die Sicherheit

hat, dass die gefundene Dichte richtig bestimmt ist, falls sich die Dichte der Lösung nicht änderte. Ich fand beinahe immer die Dichte unverändert; war die Differenz merklich, so wurde ein neuer Versuch angestellt.

Nach Beendigung dieser Versuche versuchte ich auch die Anwendung der Quetschhahnbürette, um das Pyknometer zu ersparen; die so ermittelten Resultate stimmten mit den andern sehr gut. Bezüglich der angewandten Substanzen muss noch bemerkt werden, dass sie im Zustande feiner Vertheilung und möglichster Reinheit angewandt wurden; die angegebenen Dichten beziehen sich auf Wasser von 15° C. = 1.

Tabelle der erhaltenen Resultate.

Name und Formel des löslichen Körpers	Quantität an welcher die Dichte bestimmt wurde	Dichte der gesättigten Lösung	Gefundene Dichte	Verschiedene Angaben dieser Dichte
Salmiak	16 Grm.	1,0757	1,5033	1,50 Kopp
NH_4Cl		(15° C.)		
a) krystallisirt				1,522 Schiff
b) sublimirt	16 Grm.	do.	1,5191	1,528 Mohs
„	8 Grm.	do.	1,5209	1,550 Buignet
Bleichlorid	16 Grm.	1,00802	5,80534	5,8022 Schabus
PbCl				
krystallisirt		(15° C.)		5,78 Schiff
Steinsalz	16 Grm.	1,20337	2,1629	2,195 Deville
NaCl				2,15 Kopp
krystallisirt		(16° C.)		2,24 Filhol
				2,145 Buignet
Chlorkalium	8 Grm.	1,17968	1,94526	1,945 Kopp
KCl				1,9153 Karsten
krystallisirt		(15° C.)		1,994 Filhol
				1,986 Buignet
Schwefelsaures	16 Grm.	1,07716	2,6450	2,6232 Karsten
Kali KO,SO_3		(16° C.)		2,662 Kopp
krystallisirt				2,636 Watson
				2,572 Buignet
Schwefelsaures		1,1125		1,465 Schiff
Natron NaO,SO_3	16 Grm.	(15,5° C.)	1,4595	1,469 Playfair et Joule
+ 10HO		1,1162		1,520 Filhol
krystallisirt	16 Grm.	(16° C.)	1,4608	1,471 Buignet

Name und Formel des löslichen Körpers	Quantität an welcher die Dichte bestimmt wurde	Dichte der gesättigten Lösung	Gefundene Dichte	Verschiedene Angaben dieser Dichte
Schwefelsaures Kupferoxyd CuO, SO_3 + 5HO	16 Grm.	1,18553 (15,5° C.)	2,2778	2,274 Kopp 2,26 Schiff 2,24—2,29 Joule et Playfair 2,302 Buignet
Schwefelsaures Zinkoxyd ZnO, SO_3 + 7HO	16 Grm.	1,44811 (16,5° C.)	1,9534	1,953 Schiff 2,036 Mohs; Filhol 1,957 Buignet
Schwefelsaurer Kalk CaO,SO_3 + 2HO krystallisirt	8 Grm.	1,0022 (15° C.)	2,3057	2,322 Le Royer et Dumas 2,331 Filhol
Kalialaun KO, SO_3 + Al_2O_3, $3SO_3$ + 24HO krystallisirt	8 Grm.	1,04556 (15° C.)	1,7505	1,724 Kopp 1,753 Dufrenoy 1,753 Mohs 1,757 Buignet
Salpetersaures Kali KO,NO_5 krystallisirt	16 Grm. 16 Grm.	1,13799 (16° C.) 1,1380 (16° C.)	2,0845 2,0904	2,058 Kopp 2,101 Karsten 2,104 Schiff 2,126 Buignet
Salpetersaures Ammoniumoxyd NH_4O,NO_5 geschmolzen	10 Grm.	1,30381 (15° C.)	1,6915	1,707 Kopp 1,723 Buignet
Borsäure BO_3 + 3HO krystallisirt	16 Grm.	1,02476 (15° C.)	1,4347	1,480 Berzelius
Borax NaO, $2BO_3$ + 10HO krystallisirt	16 Grm.	1,02080 (17° C.)	1,7156	1,716 Mohs 1,74 Payen 1,757 Wattson 1,692 Buignet
Kohlensaures Natron NaO,CO_2 + 10HO krystallisirt	16 Grm.	1,16335 (16° C.)	1,4402	1,423 Haidinger 1,475 Schiff 1,454 Joule et Playfair 1,463 Buignet
Doppelt kohlensaures Natron NaO,$2CO_2$ + HO krystallisirt	16 Grm.	1,06904 (16° C.)	2,2208	2,163 Buignet

Name und Formel des löslichen Körpers	Quantität an welcher die Dichte bestimmt wurde	Dichte der gesättigten Lösung	Gefundene Dichte	Verschiedene Angaben dieser Dichte
Phosphorsaures Natron $2NaO, HO + PO_5 + 24HO$	16 Grm.	1,05121 (16° C.)	1,5235	1,586 Kopp 1,550 Buignet
Chromsaures Kali KO,CrO_3 krystallisirt	16 Grm.	1,37720 (17,5° C.)	2,7343	2,705 Kopp 2,64 Karsten 2,711 Playfair et Joule
Doppelt chromsaures Kali $KO, 2CrO_3$ krystallisirt	16 Grm. 12 Grm.	1,06587 (16,5° C.) 1,06438 (15,5° C.)	2,6616 2,6806	2,603 Karsten 2,692 Playfair et Joule
Kieselfluorkalium $KFl,SiFl_2$	10 Grm.	1,0006 (17,5° C.)	2,6655 2,6649	
Kieselfluornatrium $NaFl,SiFl_2$	10 Grm.	1,0068 (17,5° C.)	2,7547	
Kieselfluorbaryum $BaFl,SiFl_2$	10 Grm.	1,00023 (21° C.)	4,2741 (21° C.)	

LXVI.

Notizen.

1) Beitrag zum Nachweise der Alkaloïde.

Von

Rudolf Wagner.

Handelt es sich um die Prüfung einer extractreichen Flüssigkeit auf Alkaloïde (Strychnin, Brucin, Morphin, Codeïn, Cinchonin, Chinin etc.), so empfehle ich folgenden Weg zur Abscheidung resp. zum Nachweise der Base: Die Flüssigkeit — es sei als Beispiel ein dextrinreiches Bier angenommen, welches mit 0,002 bis 0,004 Grm. Strychnin versetzt worden war — wird in der Menge von 0,5 bis 1 Liter mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser verdünnt und mit etwa 5 C.C. einer Lösung von Jod in Jodkalium (12,7 Grm. Jod im Liter) versetzt. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt, wird *die klare* Flüssigkeit von dem Absatze (dessen Bildung durch

Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure befördert werden kann) abgegossen und der Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von Natriumdithionit aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Aus dem Filtrat wird von Neuem durch überschüssige Jodlösung ein Niederschlag bewirkt, der durch Decantiren oder Abfiltriren von der Flüssigkeit getrennt und mit einem Ueberschusse von wässeriger schwefliger Säure aufgenommen wird. Die Flüssigkeit wird durch vorsichtiges Abdampfen von der Jodwasserstoffsäure und schwefligen Säure befreit und zugleich eingeengt. Sie enthält die Base als Sulfat und zwar frei von anderen organischen Stoffen, welche die Reinheit und Schärfe der Reaction beeinträchtigen könnten.

Selbstverständlich kann vorstehender Weg auch zur Darstellung der meisten nicht flüchtigen organischen Basen eingeschlagen werden mit der Modification, dass das zur Fällung der Alkaloïde verwendete Jod zuletzt als Jodkalium auftritt und als solches verwerthet wird.

---

2) Ueber eine natürliche Verbindung von Zinkoxyd, Ammoniumoxyd und Wasser.

Bei Reparatur einer gemauerten Abtrittgrube bemerkten die Arbeiter auf einem Ziegel, der nicht mit dem Grubeninhalt in Berührung stand, viele glänzende Punkte. Malaguti (Compt. rend. t. 62, p. 413) untersuchte diesen Ziegelstein näher und berichtet darüber folgendes.

Der Ziegel war schwarz durch darin gebildetes Schwefeleisen und ganz besäet mit kleinen weissen Krystallen, von denen einige etwas gelblich gefärbt waren und die sich leicht abwischen liessen. Es schienen gerade rhombische Prismen zu sein. Im Röhrchen erhitzt, verloren sie die Hälfte ihres Gewichts, gaben ammoniakalisches Wasser und hinterliessen Zinkoxyd. Die Analyse gab:

				Ber.
Zinkoxyd . .	48,00	Zn	= 32,60	47,87
Ammoniak . .	12,55	$\frac{1}{2}NH_3$	= 8,50	12,62
Wasser . . .	39,45	3HO	= 27,00	39,51
	100,00			100,00

Die Formel der Verbindung wäre also $2ZnO,NH_3,6HO$ oder $ZnO\left(\begin{matrix}\frac{1}{2}HO\\ \frac{1}{2}NH_4\end{matrix}\right)+2\,aq.$

Die Verbindung konnte durchaus nicht auf künstlichem Wege dargestellt werden.

---

3) Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds.

Bekanntlich bildet sich nach Schönbein beim Schütteln von Zinkamalgam mit Wasser und Luft eine Flüssigkeit, die etwa $^1/_{45000}$ Wasserstoffsuperoxyd enthält. C. Hoffmann (Ann. der Chem. u. Pharm. **136**, 188) hat versucht, auf andere Weise reichere Lösungen zu gewinnen und empfiehlt folgendes Verfahren:

Man verbrennt Kalium in einem Porzellantiegel unter Aufblasen von Luft, bis man eine an Kaliumsuperoxyd reiche gelblichgrüne Masse erhält. Diese trägt man in eine stark abgekühlte Kieselflusssäure oder auch Weinsäure ein und gewinnt dann Lösungen, welche $^1/_{375}$ Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Wird nicht abgekühlt, so enthalten die Lösungen nur $^1/_{735}$ davon.

Berichtigungen.

Die Notiz über Auffindung von Kupfer in thierischen Theilen, dies. Journ. **96**, 460, ist von **H. Lossen** nicht von **W. Lossen**.

Bd. **97**, 406 Z. 17 v. o. l. **salpetersaures** statt salpetrigsaures.
„ 416 Z. 1 v. u. l. **0,3** statt 0,9.
„ 418 Z. 5 v. o. l. **Farbenrestes** statt Farbenwechsels.
„ 419 Z. 6 v. u. l. **Objectflüssigkeit** statt Objectivflüssigkeit.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Braunschweig. **PROSPECTUS.** *Februar* 1866.

EINLEITUNG

IN DIE

MODERNE CHEMIE.

NACH EINER

REIHE VON VORTRÄGEN

GEHALTEN IN DEM

ROYAL COLLEGE OF CHEMISTRY ZU LONDON

VON

AUG. WILH. HOFMANN,
Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Mit 59 in den Text eingedruckten Holzstichen.

8. Fein Velinpap. Geh.

Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

In der Vorrede zu seiner „Einleitung“ sagt der Verfasser:

„Die gewaltige Umwälzung, welche die chemischen Anschauungen während der letzten Decennien erlitten haben, ist eine vollendete Thatsache; allein dieser von Allen anerkannten Thatsache wird im Interesse des Unterrichts bis jetzt nur von Wenigen und in sehr beschränktem Maasse Rechnung getragen. Die Literatur des Lernenden, zumal in Deutschland, ist von diesem Umschwunge der Dinge bis jetzt nur gelinde berührt worden, und der Lehrer, welcher den neueren Ansichten und der sie wiedergebenden Ausdrucksweise in seinen Vorlesungen, zumal über allgemeine Chemie gerecht werden will, findet sich oft in grosser Verlegenheit, wenn er nach allen Seiten hin mit der traditionellen Darstellung der chemischen Erscheinungen im Widerspruche erscheint.“

Diese Aeusserung bezeichnet den Standpunkt des Verfassers der vorliegenden Schrift. Sie macht den Versuch, die modernen Anschauungen, in denen sich seit längerer Zeit schon die chemische For-

schung mit so grossem Erfolge bewegt, auch für die Zwecke des chemischen Unterrichtes zu verwerthen. In dem Sinne dieser Anschauungen musste mit der herkömmlichen Methode, den Schüler in das Gebiet der chemischen Erscheinungen einzuführen, gebrochen, und ein Weg eingeschlagen werden, welcher von den früher betretenen sich auf das Wesentlichste unterscheidet.

Statt den Schüler alsbald mit den allgemeinen Ergebnissen zu behelligen, welche die Wissenschaft durch das Studium des Besonderen errungen hat, Ergebnisse, deren Verständniss ihm aus Unbekanntschaft mit dem Besonderen abgeht und deren Tragweite er daher nicht übersieht, führt ihm der Verfasser im Versuche eine logisch geordnete Reihenfolge weniger aber wichtiger Erscheinungen vor, deren eingehende Betrachtungen Schritt für Schritt die Entwicklung allgemeiner Vorstellungen anbahnt.

INHALT.

I.

Seite

Wasser — seine Zersetzung durch Kalium und Natrium — das entwickelte Gas, Wasserstoff. — Haupteigenschaften des Wasserstoffs — sein Volumgewicht. — Weitere Wasserstoffquellen. Salzsäure und Ammoniak — in Wasser gelöst — als Gas entwickelt. — Trocknen der Gase. — Haupteigenschaften der Salzsäure und des Ammoniaks. Zersetzung derselben durch Kalium und Natrium. — Absonderung des Wasserstoffs. Processe und Apparate. — Gewöhnliche Darstellung des Wasserstoffs. — Zersetzung der Salzsäure, des Wassers, des Ammoniaks unter Wasserstoffentwicklung durch den elektrischen Strom 1

II.

Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Salzsäure, das Wasser, das Ammoniak. — Elektrolyse der Salzsäure. — Entwicklung einer Mischung von Wasserstoff und Chlor. — Absonderung des Chlors aus dieser Mischung. — Haupteigenschaften des Chlors. — Rückbildung der Salzsäure durch Synthese aus Wasserstoff und Chlor, woher der Name Chlorwasserstoffsäure. — Elektrolyse des Wassers. — Entwicklung einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff. — Absonderung des Sauerstoffs aus dieser Mischung. — Haupteigenschaften des Sauerstoffs. — Ausscheidung des Sauerstoffs aus dem Wasser durch das Chlor. — Synthetische Rückbildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff. — Elektrolyse des Ammoniaks. — Entwicklung einer Mischung von Wasserstoff und Stickstoff.

Seite

— Absonderung des Stickstoffs aus dieser Mischung. — Haupteigenschaften des Stickstoffs. — Ausscheidung des Stickstoffs aus dem Ammoniak durch das Chlor. — Directe Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen bis jetzt unausführbar. — Beweise für die Zusammensetzung des Ammoniaks. — Einfache und zusammengesetzte Stoffe. — Tabelle der Elemente 17

III.

Zusammengesetzte Körper. — Volumverhältniss und Verdichtung der Bestandtheile in denselben, veranschaulicht durch die volumetrische Analyse der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks. Chemische Verbindung im Gegensatze zu mechanischer Mischung. Unterscheidende Kennzeichen derselben durch Versuche nachgewiesen. Mischung und Verbindung der elementaren Bestandtheile der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers. Constanz der chemischen Zusammensetzung. Verschiedenheit der Eigenschaften einer chemischen Verbindung von den Eigenschaften ihrer Bestandtheile 43

IV.

Chemische Symbole. — Wesen und Bedeutung derselben. — Graphische Symbole, buchstaben- und zahlenführende. — Zusammenstellung derselben in Gleichungen. Daraus abgeleitete Formeln. — Uebersicht der in chemischen Formeln enthaltenen Erfahrungen. — Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Ammoniak als Typen chemischer Verbindung. — Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure. Ihre Ableitung von dem Chlorwasserstoffsäure-Typus. — Gewichtsanalyse und Volumgewichte dieser Verbindungen. — Volumgewichte des Brom- und Jodgases. — Schwefel- und Selenwasserstoff; ihre Ableitung vom Wasser-Typus. — Gewichtsanalyse und Volumgewichte dieser Verbindungen. — Volumgewichte des Schwefel- und Selengases . . 72

V.

Chemische Symbole (Fortsetzung). — Phosphorwasserstoff. — Arsenwasserstoff. — Construction dieser Verbindungen nach dem Ammoniaktypus. — Gewichtsanalyse des Phosphor- und Arsenwasserstoffs. — Ihre Volumgewichte. — Ausnahmsweise Volumgewichte des Phosphorgases und des Arsengases. — Ver-

Seite

bindungsgewichte des Phosphors und Arsens. — Weitere Entwicklung der chemischen Formelsprache. — Chemische Formeln als Mittel der Classification. Veranschaulichung chemischer Vorgänge durch Formeln. — Chemische Gleichungen. — Uebersetzung chemischer Formeln in Gewichte und Volume. — Gewichtsanalyse der Chloride, Oxide und Nitride des Natriums und Kaliums. — Verbindungsgewichte des Natriums und Kaliums 86

VI.

Viertes Glied in der Reihe typischer Wasserstoffverbindungen. — Grubengas oder leichter Kohlenwasserstoff. — Gründe für gesonderte Betrachtung. — Vorkommen in Sümpfen — in Kohlengruben — im Leuchtgas. — Darstellung. — Charakteristische Eigenschaften. — Qualitative Analyse. — Ausscheidung des Kohlenstoffs aus dem Grubengas mittelst Chlor. — Zersetzung des Grubengases durch die Wärme. — Quantitative Analyse desselben. — Seine Synthese bis jetzt nicht direct ausführbar. — Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs. — Analyse des Grubengases. — Siliciumwasserstoffgas. — Wahrscheinliche Construction desselben nach dem Grubengastypus. 105

VII.

Verhalten des Stickstoffs zu dem Sauerstoff. — Salpetersäure — Anhydrid — ihre Zusammensetzung — ihre Zersetzung — durch die Wärme — durch Metalle — durch Zinn, unter Bildung von Untersalpetersäure — durch Silber, unter Bildung von salpetriger Säure — durch Kupfer, unter Bildung von Stickstoffoxid — durch Zink, unter Bildung von Stickstoffoxidul. — Charaktere dieser Producte — ob chemische Verbindungen, ob mechanische Mischungen. — Erweiterung des Begriffes der chemischen Verbindung. — Vereinigung zweier Elemente in verschiedenen Verhältnissen — Gesetz der multiplen Proportionen. Verhältnisse der Volume fertiger Verbindungen zu den Volumen ihrer Bestandtheile; gewöhnlich auftretende Verhältnisse, ungewöhnliche 119

VIII.

Uebergang von abstracten zu concreten Volumen und Gewichten. — Nothwendigkeit der Wahl eines Maass- und Gewichtssystems

Seite

für die Einheit der auszudrückenden concreten Werthe. — Schwierigkeit dieser Wahl wegen Mangels eines allgemein angenommenen Maass- und Gewichtssystems. — Hemmniss für den Fortschritt der Wissenschaft im Allgemeinen wegen dieses Mangels. — Das metrische System. — Gründe für dessen Annahme. — Darlegung seiner Ableitung und seines Nomenclatur-Princips. — Vergleichung mit dem preussischen und englischen Maasse. — Wasserstoff-Litergewicht oder Krith. — Die Gasvolumgewichte der Elemente und ihrer Verbindungen, in Krithen gelesen, drücken die absoluten Gewichte von 1 Liter Gas bei 0^0 C. und $0^m,76$ Druck aus 130

IX.

Philosophische Auffassung chemischer Erscheinungen. — Hypothesen. — Theorien. — Natur der Materie. — Starrer, flüssiger und gasförmiger Zustand der Materie. — Molare und moleculare Thätigkeiten derselben. — Molecule. — Anziehung und Abstossung derselben. — Natur der Gase. — Elasticität derselben. — Latente Wärme derselben. — Natur der Wärme. — Moleculare Wirkungsphären. — Einfluss des Druckes und der Temperatur auf Gase. — Gleichheit des Verhaltens aller Gase unter dem Einflusse gleicher Veränderungen des Druckes und der Temperatur. — Structur der Molecule. — Spaltung der Molecule in Atome. — Letzte Gränze der Theilbarkeit der Materie. — Warum man die unbegränzte Theilbarkeit der Materie nicht annimmt. — Elementare Molecule, zweiatomige, vieratomige. — Ihre Formulirung. — Atomistische und moleculare Schreibweise. — Letztere veranschaulicht in den Formeln der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. — Vergleichung der Vortheile der atomistischen und der molecularen Schreibweise 149

X.

Weitere Betrachtungen über die atomistische Construction der Molecule der typischen Wasserstoffverbindungen. — Unterscheidung zweier Reihen von Minimalgewichten der Elemente. — Moleculbildende Minimalgewichte oder Atomgewichte, atombindende Minimalgewichte oder Aequivalentgewichte. — Die ungleiche Bindekraft, die ungleiche Werthigkeit (Quantivalenz) der Elementaratome gemessen durch die Zahl der Wasserstoffatome, welche sie fixiren — Werthigkeits- oder Quantivalenz-

Seite

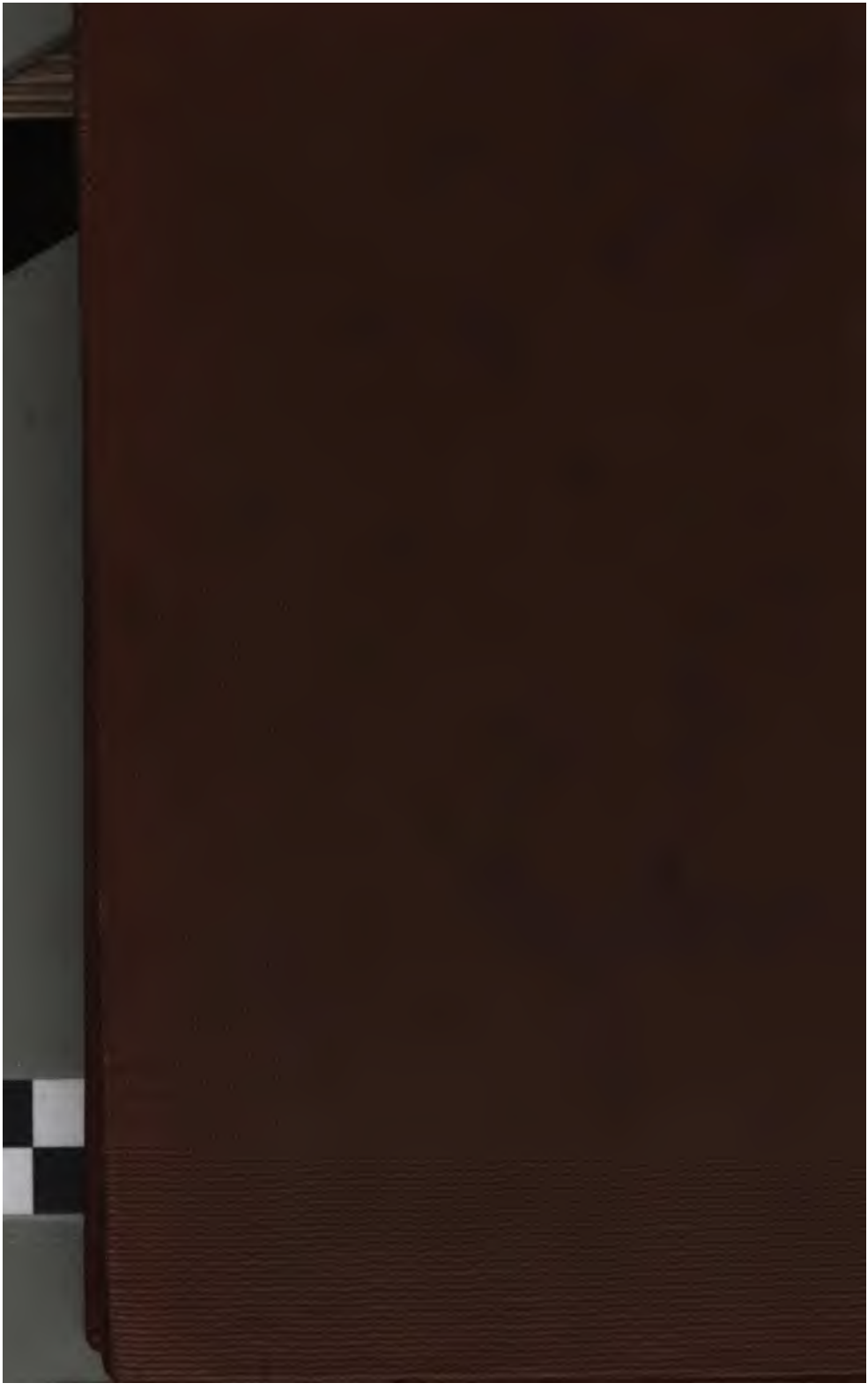
coefficienten. — Einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige, vierwerthige Elementaratome. — Werthigkeit der Atome der typischen Elemente und ihrer Analogen in tabellarischer Uebersicht. — Grundlage einer natürlichen Classification der Elemente. — Die ungleiche Werthigkeit der Elementaratome an Beispielen versinnlicht. — Bildung der typischen Wasserstoffverbindungen. — Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, des Wassers, des Ammoniaks, des Grubengases durch Chlor. — Zersetzung der Jodwasserstoffsäure einerseits durch Chlor, andererseits durch Sauerstoff. — Uebergang von einer Verbindung in eine andere durch Eintreten eines Atomes, je nach seiner Werthigkeit, an die Stelle eines anderen oder mehrerer anderer Atome. Die Volumveränderungen, welche bei diesem Uebergange stattfinden, veranschaulicht durch Vergleichung der Volume Chlorwasserstoffsäure, Wassergas, Ammoniak und Grubengas, welche aus einem gegebenen Volum Wasserstoff entstehen. — Verbinden sich die Elemente nur in den durch die Werthigkeit ihrer Atome angedeuteten Verhältnissen? — Betrachtung der Stickstoff-Sauerstoffreihe im Sinne dieser Frage. — Gesättigte und ungesättigte Verbindungen 179

XI.

Werden die an 13 Elementen erkannten Verbindungsgesetze auch an den übrigen 49 Elementen wahrgenommen? — Methode, die Atomgewichte von Elementen zu bestimmen, welche feuerbeständig sind und keine Wasserstoffverbindungen bilden. — Anwendung flüchtiger Chlorverbindungen für diesen Zweck. — Betrachtung der Chlorverbindungen des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs, des Jods, Schwefels, Phosphors und Siliciums. — Anwendung flüchtiger Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen für die Atomgewichtsbestimmung. — Aussicht einer Bestätigung der durch einfache Gewichtsanalyse ermittelten Atomgewichte des Natriums und Kaliums. — Ermittelung der Atomgewichte des Quecksilbers, Wismuths und Zinns aus der Gewichtsanalyse und der Gasvolumgewichtsbestimmung ihrer Chloride. — Gasvolumgewicht und Moleculargewicht des Quecksilbers. — Uebereinstimmung von Atom- und Moleculargewicht beim Quecksilber; ebenso beim Cadmium. — Vergleichung der atomistischen Structur der Molecule des Wasserstoffs, Chlors, Phosphors, Arsens,

Seite

Quecksilbers und Cadmiums. — Einatomige, zweiatomige und vieratomige Molecule. — Unsicherheit der Atomgewichtsbestimmung auf chemischem Wege. — Physikalische Hülfsmittel der Atomgewichtsbestimmung. — Ermittelung der specifischen Wärme. — Krystallographische Beobachtungen. — Isomorphismus. — Tabelle der Atomgewichte der Elemente. — Tabelle der Atom-, Volum- und Moleculargewichte der im gasförmigen Zustande erforschten Elemente 199

XII.

Verbindungen höherer Ordnung, ternäre, quaternäre etc. Verbindungen. — Die Bedingungen, unter denen sich Verbindungen höherer Ordnung bilden, gleich denen, welche die Bildung binärer Verbindungen vermitteln. — Verminderung der Flüchtigkeit in Verbindungen höherer Ordnung. — Ihre Zersetzbarkeit wenn flüchtig. — Beispiele ternärer Verbindungen. — Chlorwasserstoffsaures Ammoniak. — Seine Entstehung durch Einigung der Molecule zweier binärer Gase. — Sein neutraler salzartiger Charakter. — Dissociation seines Dampfes. — Ternäre Verbindungen, welche bei der fortschreitenden Entwasserstoffung des Wassers und des Ammoniaks durch die Einwirkung des Natriums gebildet werden. — Ersatz der Wasserstoffatome durch Natriumatome in diesen Reactionen. — Natriumderivat des Grubengases. — Substitutionsprincip. — Bildung von Substitutionsproducten aus dem Wasser, dem Ammoniak und dem Grubengase durch die Aufnahme des Chlors in die Molecule dieser Verbindungen unter gleichzeitigem Austritt von Wasserstoff. — Uebertragung der Structur der Mutterverbindung auf die durch Substitution aus ihr entstehenden Abkömmlinge. — Verwandlung binärer in ternäre Verbindungen durch Hinzutreten von Elementen ohne Substitution. — Beispiele dieser Bildungsweise in der Chlorwasserstoffgruppe, Oxide des Chlorwasserstoffs; — in der Wassergruppe, Oxide des Schwefelwasserstoffs; — in der Ammoniakgruppe, Oxide des Phosphorwasserstoffs; — in der Grubengasgruppe, Methylalkohol. — Seine Wichtigkeit als Uebergangsglied. — Rückblick 22